

557948

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
28 octobre 2004 (28.10.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/092069 A2

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C01G 1/02

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2004/000850

(22) Date de dépôt international : 6 avril 2004 (06.04.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
03/04285 7 avril 2003 (07.04.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) [FR/FR]; 3 rue Michel Ange,  
F-75016 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : KAHN, Myrtil [FR/FR]; 110 Grande Rue Saint Michel, F-31400 Toulouse (FR). MONGE, Miguel [ES/FR]; 8 rue Saint-Joseph, F-31400 Toulouse (FR). MAISONNAT, André [FR/FR]; 12 rue du Canigou, F-31120 Roquette (FR). CHAUDRET, Bruno [FR/FR]; 21 rue du Breil, F-31120 Vigoulet Auzil (FR).

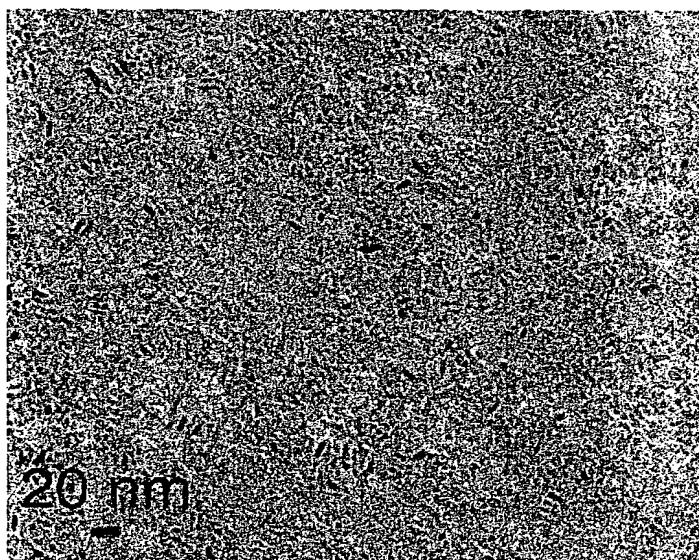
(74) Mandataire : Cabinet BARRE LAFORGUE & associés; 95 rue des Amidonniers, F-31000 Toulouse (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR THE PREPARATION OF A COMPOSITION OF NANOPARTICLES OF AT LEAST ONE CRYSTALLINE METAL OXIDE

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION D'UNE COMPOSITION DE NANOPARTICULES D'AU MOINS UN OXYDE METALLIQUE CRISTALLIN



(57) Abstract: The invention relates to a method for the preparation of a composition of nanoparticles of at least one crystalline metal oxide from at least one organometallic precursor. One precursor (s) which can react spontaneously to oxidation is selected; a liquid solution of said precursor(s) is produced in a solvent non-aqueous medium, and said liquid solution is placed in contact with at least one oxidant in adapted reactional conditions in order to directly result in the production of nanoparticles of crystalline metal oxide(s). The invention also relates to a composition of nanoparticles obtained in the form of a colloidal liquid solution.

[Suite sur la page suivante]

WO 2004/092069 A2



PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

(57) **Abrége :** L'invention concerne un procédé de préparation d'une composition de nanoparticules d'au moins un oxyde métallique cristallin à partir d'au moins un précurseur organométallique. On choisit un(des) précurseur(s) spontanément réactif(s) à l'oxydation, on réalise une solution liquide de ce(ces) précurseur(s) dans un milieu solvant non aqueux, et on met cette solution liquide en contact avec au moins un oxydant dans des conditions réactionnelles adaptées pour entraîner directement la production de nanoparticules d'oxyde(s) métallique(s) cristallin(s). L'invention concerne aussi une composition de nanoparticules obtenue se présentant sous forme de solution liquide colloïdale.

## PROCEDE DE PREPARATION D'UNE COMPOSITION DE NANOPARTICULES D'AU MOINS UN OXYDE METALLIQUE CRISTALLIN

L'invention concerne un procédé de préparation d'une  
5 composition de nanoparticules d'au moins un oxyde métallique cristallin par  
réaction chimique d'au moins un précurseur organométallique. Elle vise en  
particulier la préparation d'une composition de nanoparticules dispersées d'au  
moins un oxyde métallique cristallin de formes et dimensions au moins  
sensiblement uniformes. Elle s'étend aux nouvelles compositions de nanoparticules  
10 dispersées (colloïdales) de formes et dimensions au moins sensiblement uniformes  
d'au moins un oxyde métallique cristallin ainsi obtenues.

Compte tenu de leurs propriétés spécifiques ouvrant la voie à  
de nombreuses applications industrielles potentielles, les oxydes métalliques  
cristallins, notamment sous forme nanoparticulaire, font l'objet d'intenses  
15 recherches depuis de nombreuses années. Le document « Ceramics » Abbas Khaleel  
and Ryan M. Richards, Nanoscale Materials in Chemistry, Kenneth J. Klabunde,  
2001, John Wiley and Sons, pp 85-120, brosse un état de la technique des  
différentes méthodes envisagées jusqu'à ce jour pour la préparation d'oxydes  
métalliques cristallins nanoparticulaires, à savoir :

20 - les méthodes physiques et/ou aérosol (condensation de  
vapeur ou de gaz ; pyrolyse par jet ; décomposition thermochimique ou par  
flamme ; évaporation thermique ; vaporisation sous vide ; évaporation par laser) :  
ces méthodes physiques procurent en général de faibles rendements, peuvent  
générer des produits indésirables, nécessitent des températures élevées et des  
25 appareillages complexes et coûteux ;

- les méthodes chimiques :

. sol-gel : cette méthode consiste à réaliser l'hydrolyse  
de précurseurs de type alcoolate dans l'eau et/ou un alcool en présence d'un  
catalyseur (un acide ou une base permettant d'accélérer l'hydrolyse de la fonction  
30 alcoxysilane en silanol ou silyléther, notamment un acide minéral ou une base  
minérale tel que HCl, NaOH, KOH), produisant par condensation un gel

d'hydroxydes métalliques, puis une poudre par séchage du gel, et enfin des oxydes par calcination ultérieure ; ainsi, cette méthode nécessite de nombreuses étapes successives incluant des traitements thermiques et n'aboutit en général qu'à des matériaux nanostructurés, mais non à des nanoparticules bien dispersées.

5                    . micro-émulsion : bien que prometteuse, cette méthode génère des rendements faibles et nécessite de grandes quantités de solvant, une réaction biphasique et des calcinations ;

- synthèse chimique à basse température en solution et précipitation : ces méthodes nécessitent des étapes finales de séparation sous vide et/ou calcination à haute température et ne permettent aucun contrôle de la forme et de la taille des particules qui sont en général non dispersées ;

- **synthèse mécano-chimique** : cette méthode ne permet pas de préparer des nanoparticules dispersées de formes et de dimensions uniformes et prédéterminées.

Par ailleurs, EP-0947245 décrit un procédé pour préparer des colloïdes métalliques à partir d'un précurseur organométallique ( $[\text{Sn}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2]_2$  pour l'étain) solubilisé dans un solvant légèrement hydraté tel que l'anisol ou le toluène commercial, chauffage de cette solution maintenue sous gaz inerte à au moins 130°C pour entraîner la décomposition du précurseur, puis suppression des sous-produits organiques par au moins trois étapes de lavage par du solvant pur. On obtient des nanoparticules d'étain entourées d'une pellicule protectrice d'oxyde d'étain. Ce colloïde métallique peut être utilisé pour préparer une couche sensible d'oxyde d'étain. Pour ce faire, on forme tout d'abord une couche de colloïde métallique, par exemple selon la méthode de dépôt par rotation, que l'on soumet à une oxydation en deux étapes dont une première à 200°C et une deuxième à 650°C, puis à un recuit à 450°C, pour former une couche de particules d'oxyde d'étain cristallin de 0,02μ de diamètre. On obtient ainsi une couche sensible de particules d'oxyde d'étain sphériques agglomérées.

Les publications « Synthesis and characterization of  
30 monodisperse zinc and zinc-oxide nanoparticles from the organometallic precursor  
[Zn(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>] » F. Rataboul et *al.*, Journal of Organometallic Chemistry 643-644

(2002) 307-312 ; et « New procedure towards well-dispersed nickel oxide nanoparticles of controlled size » N. Cordente et *al.*, C.R. Acad. Sci. Paris, chimie/chemistry 4 (2001) 143-148 décrivent l'obtention de colloïdes de particules métalliques mixtes (Zn/ZnO ou Ni/NiO) avec un cœur métallique et une couche  
5 d'oxyde par décomposition thermique sous gaz inerte d'un précurseur organométallique, de façon similaire à EP-0947245. La publication F. Rataboul enseigne que des nanoparticules de Zn/ZnO dispersées dans le PVP (polyvinylpyrrolidone) peuvent être obtenues. Les particules obtenues en l'absence de PVP, c'est-à-dire non dispersées, sont oxydées à l'air pendant 3h à 300°C puis  
10 3h à 600°C. On obtient une phase de nanoparticules d'oxyde de zinc pur de structure hexagonale wurtzite sans coalescence mais non dispersées. La publication N. Cordente et *al.* décrit l'obtention de nanoparticules Ni/NiO dispersées dans le PVP, et indique que des essais préliminaires ont été effectués pour l'oxydation de ces particules à 100°C (moins de 130°C pour éviter la décomposition du polymère  
15 de dispersion PVP) pendant deux semaines. Mais, ce document admet que cette oxydation ne permet pas de produire des nanoparticules d'oxyde NiO pur, même si les résultats obtenus sont considérés par les auteurs comme prometteurs. Néanmoins, en fait, il s'avère que si le traitement d'oxydation est suffisamment important pour produire des particules d'oxyde, le polymère de dispersion est  
20 détruit et les particules oxydées ne sont plus à l'état dispersé.

Ainsi, aucune des méthodes connues sus-citées ne permet d'obtenir directement des nanoparticules d'oxyde(s) métallique(s) cristallin(s) pures. De plus, aucune des méthodes connues ne permet d'obtenir de telles nanoparticules se présentant sous forme dispersée et ayant des formes et des  
25 dimensions homogènes, au moins sensiblement uniformes, c'est-à-dire correspondant à une distribution unimodale (répartie autour d'une seule valeur moyenne principale), et notamment sensiblement monodisperses (c'est-à-dire avec une faible dispersion autour de la valeur moyenne).

En outre, la plupart des méthodes connues sont lourdes,  
30 nécessitent des matériels complexes et de haute technologie et/ou de nombreuses étapes successives, dont des étapes de traitement thermique et des étapes de séparation (lavage, purification...), produisent de grandes quantités de sous-produits

ou rejets (notamment des solvants) polluants, et sont peu appropriées à une exploitation dans des conditions économiques rentables à l'échelle industrielle.

Par ailleurs, aucune méthode connue ne permet d'obtenir des nanoparticules d'oxyde(s) métallique(s) cristallin(s), se présentant sous forme dispersée, et dont la forme peut présenter une anisotropie de forme (non sphériques), par exemple allongée (bâtonnets, fils, rubans...). Or, dans certaines applications industrielles, l'obtention de nanoparticules de formes et de dimensions uniformes et contrôlées, se présentant sous forme dispersée, et pouvant présenter une anisotropie de forme (notamment allongées) est importante.

Dans tout le texte, on adopte la terminologie suivante :

- nanoparticule : toute particule quelle que soit sa forme, présentant au moins une largeur et une épaisseur toutes deux inférieures à 100nm, typiquement comprises entre 1nm et 20nm ;

- précurseur organométallique : toute molécule ou composé de coordination contenant au moins un groupement organique lié à au moins un atome métallique (métal de transition ou élément des groupes principaux) par un atome de carbone ou un hétéro-atome à l'exclusion de l'oxygène (choisi notamment parmi N, P, As, Si, S, Se, Te), de ce groupement organique ; un précurseur organométallique spontanément réactif à l'oxydation est un précurseur qui se transforme de manière exothermique en oxyde alors qu'il est mis seul en présence d'au moins un oxydant tel que l'air ambiant ;

- oxydant : tout agent permettant la transformation d'un précurseur en oxyde, par une réaction chimique, dite réaction d'oxydation ;

- milieu solvant non aqueux : toute composition apte à former une solution liquide lorsqu'elle est placée au contact d'au moins un composé tel qu'un précurseur organométallique ; cette composition est non aqueuse en ce sens que l'eau ne fait pas office d'agent solvant dans cette composition, qui peut néanmoins comprendre des traces d'eau ; elle peut se présenter à l'état initialement liquide, ou au contraire ne passer à l'état liquide qu'après contact avec le(les) composé(s) à solubiliser ; elle peut être simple, c'est-à-dire formée d'un seul composé, ou au contraire complexe et renfermer plusieurs composés ; en particulier, elle peut renfermer non seulement un ou plusieurs composé(s) faisant office d'agent

solvant, mais aussi tout autre composé non consommé par la réaction d'oxydation sensiblement neutre vis-à-vis de la dissolution du(des) précurseur(s) organométallique(s), et jouant un rôle ou non dans la réaction d'oxydation ;

- solution liquide colloïdale : toute solution limpide de nanoparticules solides dispersées dans un liquide (une solution liquide colloïdale diffuse la lumière).

Dans ce contexte, l'invention vise à proposer une composition d'au moins un oxyde métallique cristallin, notamment sous forme de nanoparticules se présentant sous forme dispersée, et ayant des formes et dimensions au moins sensiblement uniformes, et un procédé de préparation d'une telle composition.

L'invention vise aussi plus particulièrement à permettre l'obtention d'une telle composition avec des formes et dimensions des particules qui peuvent être prévisibles et contrôlées de façon précise, notamment qui peuvent présenter une anisotropie de forme, en particulier être allongées (disques, rubans, fils, bâtonnets, sphères ...). L'invention vise aussi à permettre l'obtention d'une telle composition pouvant se présenter sous la forme d'une solution liquide colloïdale.

L'invention vise aussi en particulier à proposer un procédé de préparation extrêmement simple, ne nécessitant pas d'appareillage complexe, permettant l'obtention de nanoparticules dispersées d'oxyde(s) métallique(s) cristallin(s) directement et en peu d'étapes, compatible avec une exploitation à l'échelle industrielle dans des conditions économiques satisfaisantes. L'invention vise en particulier à proposer un procédé exempt de traitement thermique et qui ne produit pas de rejets polluants en quantités importantes.

Pour ce faire, l'invention propose un procédé de préparation d'une composition de nanoparticules d'au moins un oxyde métallique cristallin à partir d'au moins un précurseur organométallique, caractérisé en ce que :

- on choisit un(des) précurseur(s) spontanément réactif(s) à l'oxydation,
- on réalise une solution liquide de ce(ces) précurseur(s) dans un milieu solvant non aqueux,

- on met cette solution liquide en contact avec au moins un oxydant dans des conditions réactionnelles adaptées pour entraîner directement la production de nanoparticules d'oxyde(s) métallique(s) cristallin(s).

Les conditions réactionnelles choisies comprennent  
5 notamment :

- le choix du milieu solvant non aqueux ;
- les concentrations initiales ;
- la température réactionnelle ;
- la pression réactionnelle.

10 Le procédé de l'invention consiste ainsi à réaliser une réaction chimique d'oxydation directe d'au moins un précurseur organométallique en solution liquide. Il se distingue des procédés sol-gel notamment en ce que l'on réalise l'oxydation directe du(des) précurseur(s) spontanément réactif(s), qui n'est(ne sont) pas un(des) alcoolate(s), dans un milieu non aqueux, sans catalyseur  
15 (tel qu'un acide minéral ou une base minérale), sans passer par une étape d'hydrolyse contrôlée entraînant la formation d'hydroxydes formant un gel (polymère inorganique), et ne nécessitant pas d'étape ultérieure de calcination pour obtenir les oxydes à l'état cristallin. Dans un procédé selon l'invention, on obtient en effet les nanoparticules d'oxyde(s) métallique(s) cristallin(s) par la seule mise en  
20 contact de la solution liquide avec un milieu oxydant, sans étape ultérieure, notamment sans étape de calcination.

Les inventeurs ont constaté avec surprise qu'il est possible d'obtenir directement sous forme nanoparticulaire l'oxyde métallique à l'état cristallin sans passer par des particules métalliques, à partir d'un précurseur organométallique oxydé en solution liquide à condition de choisir un précurseur  
25 spontanément réactif à l'oxydation et avec des conditions réactionnelles appropriées d'obtention d'une oxydation douce. Le procédé selon l'invention permet aussi un contrôle de la forme, de l'homogénéité des nanoparticules (toutes la même forme), de la taille et de la répartition en taille des nanoparticules, et ceci en une seule étape  
30 dans un milieu solvant.

Avantageusement et selon l'invention, on réalise l'oxydation à pression ambiante et à une température comprise entre 0°C et 200°C.



Dans la majorité des cas, on peut réaliser l'oxydation à pression ambiante et à une température inférieure à 50°C -notamment à température ambiante-. Ainsi, le procédé selon l'invention est d'une extrême simplicité.

Aucune explication claire ne peut être donnée par les inventeurs à ces résultats surprenants, qui vont à l'encontre des connaissances antérieures.

En particulier, il était considéré jusqu'à maintenant nécessaire, pour obtenir des nanoparticules de matériaux semi-conducteurs cristallins, de passer par une composition de nanoparticules métalliques. En effet, la croissance cristalline requiert soit un passage réversible d'une phase fluide (solution, fusion ou vapeur) à la phase solide, soit une mobilité importante dans la phase solide, et ce pour permettre aux atomes, ions et molécules d'adopter des positions correspondant au développement des réseaux cristallins. Or, si une composition de nanoparticules purement métalliques autorise en son sein les transports d'atomes et les phénomènes de coalescence, et se comporte comme un solide « pseudo-fondu », tel n'est pas le cas des matériaux semi-conducteurs tels que les oxydes qui forment des réseaux cristallins rigides empêchant ces transports à basse température. Ainsi, rien ne pouvait laisser présager qu'il était possible d'aboutir directement à des nanoparticules d'oxyde métallique cristallin.

Au contraire, il était jusqu'à maintenant considéré que la croissance de cristaux semi-conducteurs, notamment d'oxydes, nécessite la mise en œuvre de hautes températures (plus de 1000°C à l'état fondu ou plus de 500°C avec les procédés de dépôt chimique d'organométallique en phase vapeur (OMCVD)).

Dès lors, l'obtention d'oxyde(s) métallique(s) cristallin(s) nanoparticulaire(s) par simple mise en contact d'une solution liquide d'au moins un précurseur organométallique avec l'air ambiant était complètement imprévisible.

Le procédé de l'invention extrêmement simple, peu coûteux, en une seule étape réactionnelle, procure ainsi des avantages considérables et déterminants par rapport à l'ensemble des procédés envisagés jusqu'à maintenant pour l'obtention d'oxydes métalliques cristallins.

Par ailleurs, a posteriori, les inventeurs ont émis l'hypothèse que les résultats surprenants obtenus avec le procédé de l'invention pourraient

s'expliquer en partie par le fait que la réaction d'oxydation est favorisée par l'exothermicité de la décomposition du précurseur organométallique. Ainsi, contrairement à ce qui était antérieurement admis, il est possible, en une seule étape de décomposer un précurseur organométallique pour former directement un oxyde, et ce serait le dégagement de chaleur de cette décomposition qui permettrait d'obtenir un oxyde cristallin.

Compte tenu de ce qui précède, le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre avec tous les éléments pour lesquels il existe un précurseur organométallique spontanément réactif à l'oxydation et pouvant être placé en solution liquide.

Parmi ces éléments, on peut citer : le zinc, le cadmium, le bore, l'aluminium, le gallium, l'indium, le thallium, le germanium, l'étain, le titane, le zirconium, l'hafnium, les lanthanides (Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), le scandium, l'yttrium, le silicium, le bismuth et les autres métaux de transition.

A titre d'exemples de précurseurs organométalliques spontanément réactifs à l'oxydation pouvant être utilisés dans un procédé selon l'invention, on peut citer les composés complexes de coordination comprenant au moins l'un des éléments sus-cités et au moins un groupement choisi parmi : les amidures, les alkyles, les aryles, les cyclopentadienyles, les oléfines, les polyoléfines, les alcynes, les alcynines, les silyles.

Encore plus surprenant est le fait qu'il est possible d'obtenir de façon sélective, reproductible et quantitative, l'oxyde métallique cristallin à l'état de nanoparticules parfaitement dispersées (non agglomérées) et ayant des formes et dimensions au moins sensiblement uniformes, c'est-à-dire selon une distribution unimodale, notamment sensiblement homogène (faible dispersion), et pouvant même être monodisperses.

De plus, les inventeurs ont constaté que le milieu solvant et sa structure permettent de contrôler la taille, la forme et la distribution en taille des nanoparticules.

Pour ce faire, avantageusement et selon l'invention, ledit milieu solvant comprend au moins un composé, dit ligand, choisi parmi les bases et les acides.

Il a été constaté qu'il est possible de faire varier précisément et de contrôler la forme et les dimensions des nanoparticules d'oxyde(s) obtenues selon le choix du(des) ligand(s) et les différentes conditions réactionnelles mises en œuvre.

De tels ligands sont parfois préconisés dans les procédés de préparation de nanoparticules purement métalliques. On sait que, dans ce cas, ils peuvent influencer sur la forme des nanoparticules métalliques obtenus. Néanmoins, du fait, comme indiqué ci-dessus, que les oxydes métalliques cristallins nanoparticulaires ne présentent pas les mêmes propriétés de pseudo-fluidité que les métaux nanoparticulaires, cet enseignement ne peut pas être transposé dans le cas d'une oxydation directe de l'organométallique. Là encore, l'influence d'un tel ligand dans le cadre de la présente invention ne trouve pas d'explication claire. Les inventeurs ont constaté dans le cas du zinc qu'un ligand amine (par exemple l'hexadécylamine) présent dans la solution liquide avant le commencement de la réaction d'oxydation entraîne éventuellement la formation d'un composé intermédiaire avec le précurseur organométallique, composé intermédiaire qui subirait l'attaque de l'oxydant et produirait des formes de nanoparticules d'oxyde cristallin différentes de celles résultant de l'attaque directe du précurseur organométallique par l'oxydant.

De préférence, dans un procédé selon l'invention, on utilise une quantité de ligand(s) équimolaire à celle des atomes de métal du(des) précurseur(s). Autrement dit, on utilise une quantité stœchiométrique de ligand(s) par rapport aux atomes de métal correspondants du(des) précurseur(s).

Avantageusement et selon l'invention, on choisit au moins un ligand non volatil à la température réactionnelle, faisant office de dispersant de la composition produite dans le milieu solvant. Ainsi, les nanoparticules d'oxyde(s) se trouvent spontanément à l'état dispersé (colloïde) dans la composition finale.

On peut laisser la solution liquide en présence du(des) ligand(s) reposer à l'abri de tout oxydant pendant une durée prédéterminée avant de

réaliser l'oxydation. Cette durée peut être par exemple de plusieurs heures, notamment de l'ordre de 10h à 20h.

En variante, on peut réaliser l'oxydation immédiatement après la formation de la solution liquide. Le fait de laisser ou non la solution reposer  
5 influe aussi sur la forme et/ou la taille des nanoparticules obtenus. Par exemple, dans le cas de l'oxyde de zinc, en l'absence de repos, on obtient plutôt des nanoparticules de plus petites dimensions.

Pour obtenir des nanoparticules allongées, on utilise au moins un composé organique aliphatique (saturé ou insaturé) -notamment comprenant une  
10 chaîne aliphatique non ramifiée comportant entre 6 et 20 atomes de carbone- à titre de ligand. Avantageusement et selon l'invention, on utilise au moins un ligand choisi dans le groupe des amines -notamment des amines primaires (bien que de bons résultats puissent aussi être obtenus avec des amines secondaires ou tertiaires)-, des acides -notamment des acides carboxyliques-, des thiols, des dérivés  
15 du phosphore et des éthers. Avantageusement et selon l'invention, on utilise au moins un ligand choisi dans le groupe comprenant l'hexadécylamine, la dodécylamine, l'octylamine, le dodécylthiol, l'acide octanoïque, l'acide oléique, l'acide laurique.

Avantageusement et selon l'invention, on choisit au moins une  
20 base et au moins un acide à titre de ligands. Avantageusement et selon l'invention, on utilise au moins une amine à titre de base, notamment une amine primaire telle que mentionnée ci-dessus, et au moins un acide carboxylique.

L'utilisation d'un couple acide/base, permet notamment d'obtenir des supercristaux de nanoparticules, c'est-à-dire une organisation des  
25 nanoparticules en un réseau solide similaire à un réseau cristallin. Les proportions molaires d'acide, de base, et de précurseur peuvent varier. Des supercristaux de nanoparticules de ZnO ont été obtenus dans le THF avec les proportions molaires acide/base/précurseur de 0,5/1/1. Par ailleurs, des nanoparticules de ZnO ont été obtenues en l'absence de THF avec les proportions molaires acide  
30 oléique/octylamine/précurseur suivantes : 1/2/1 ; 0,5/2/1 ; 2,5/5/1 ; 0,5/5/1.

Avantageusement et selon l'invention, le milieu solvant non aqueux est aussi non alcoolique, c'est-à-dire est en outre exempt de composé

présentant des fonctions hydroxyles réactives, de façon à éviter toute formation d'hydroxyde. En particulier, le milieu solvant non aqueux est avantageusement exempt (aux traces près) de fonctions alcool, et donc est exempt de composé alcool (primaire, secondaire ou tertiaire).

5                   Avantageusement et selon l'invention, ledit milieu solvant comprend au moins deux composés distincts. En particulier, avantageusement et selon l'invention, ledit milieu solvant comprend au moins un ligand et au moins un composé volatil dans les conditions réactionnelles s'évaporant au fur et à mesure de l'oxydation. Dans une forme de réalisation avantageuse, ledit milieu solvant est  
10   formé de THF et d'une amine primaire aliphatique. Les proportions relatives de THF et d'amine primaire peuvent varier de 100%-0% à 0%-100% ; selon la proportion choisie, la forme et/ou la taille des nanoparticules d'oxyde(s) métallique(s) cristallin(s) obtenues varieront.

                  D'autres composés faisant office de solvant peuvent être  
15   envisagés, par exemple l'anisol, l'heptane, le toluène... Le choix dépend en particulier du(des) précurseur(s) utilisé(s) et de l'(des) oxyde(s) métallique(s) formés.

                  Par ailleurs, selon l'invention, on peut utiliser au moins un ligand apte à former une solution liquide avec le (les) précurseur(s) lorsqu'il est mis  
20   au contact avec ce(ces) précurseur(s). Ainsi, le(les) ligand(s) fait (font) aussi office d'agent(s) solvant(s) pour la solution liquide, et il n'est pas nécessaire d'ajouter un autre agent solvant spécifique au milieu solvant. Par exemple, l'octylamine est liquide à température ambiante. De même, certains précurseurs à l'état solide à température ambiante et certains ligands solides à température ambiante tel que  
25   l'hexadécylamine, peuvent former par simple contact mutuel par mélange une solution liquide. En outre, avec un ligand solide à température ambiante, et si le(les) résidu(s) d'oxydation (par « résidu d'oxydation » on désigne tout produit de la réaction d'oxydation autre que l'(les) oxyde(s) métallique(s) et le milieu solvant) est(sont) volatil(s) ou solide(s), la composition obtenue après oxydation peut revenir  
30   spontanément à l'état solide puisque le précurseur qui forme la solution liquide avec le ligand a disparu.

Avantageusement et selon l'invention, on choisit chaque précurseur de telle sorte que chaque résidu d'oxydation formé à partir de ce précurseur soit volatil dans les conditions réactionnelles. Ainsi, dans un procédé selon l'invention, la réaction d'oxydation ne produit que des particules solides d'oxyde(s) métallique(s) et un(des) résidu(s) organique(s) volatil(s). Avec un milieu solvant volatil, et lorsque le(les) résidu(s) d'oxydation est(sont) volatil(s), la composition résultant de la réaction d'oxydation est solide. Elle peut être reprise dans un autre milieu solvant et forme alors une solution liquide colloïdale.

Avantageusement et selon l'invention, on utilise au moins un oxydant choisi parmi le dioxygène, la vapeur d'eau, les oxydants organiques, les autres oxydants non organiques.

A titre d'oxydants organiques, on peut citer par exemple les hydroperoxydes organiques et les oxydes d'amines tels que l'oxyde de triméthylamine. A titre d'oxydants non organiques, on peut citer par exemple le peroxyde d'hydrogène, l'oxyde de phosphore, l'oxyde de soufre, le dioxyde d'azote, l'ozone, le bioxyde de chlore, et les complexes métalliques porteurs d'au moins un atome d'oxygène (par exemple les complexes métal-peroxydes, les complexes métal-oxydes, les complexes métal-hydroperoxydes, les complexes métal-superoxydes, ...).

Avantageusement et selon l'invention, on réalise l'oxydation sans agitation de la solution liquide. Les traces d'eau que cette solution liquide peut renfermer peuvent faire office d'oxydant. La solution liquide est aussi mise au contact de l'air atmosphérique. En particulier, dans un mode de réalisation avantageux et selon l'invention, on utilise un agent solvant volatil, au moins un précurseur organométallique formant un résidu d'oxydation volatil, et on laisse la solution liquide au contact de l'air ambiant sans agitation. L'agent solvant s'évapore au fur et à mesure que l'air oxyde le précurseur en solution, et le résidu d'oxydation autre que l'oxyde métallique s'évapore. En réalité, il est possible que l'oxydation soit due aux seules traces d'eau solubilisées en provenance de l'agent solvant volatil de départ et de l'air ambiant (toujours humide). Il reste en final une composition solide d'oxyde métallique (avec éventuellement chaque ligand à la surface des nanoparticules).

D'autres oxydants que les traces d'eau solubilisées et/ou l'air ambiant peuvent être utilisés, notamment la vapeur d'eau, le dioxygène pur... Néanmoins, c'est un avantage du procédé de l'invention que de permettre la production spontanée de nanoparticules d'oxyde(s) cristallin(s) par simple mise au contact avec l'air ambiant.

Avantageusement et selon l'invention, pour la préparation de nanoparticules d'oxyde de zinc cristallin, on choisit le dicyclohexyl de zinc  $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ , communément désigné  $\text{ZnCy}_2$  à titre de précurseur. En présence d'hexadécylamine à titre de ligand en proportion équimolaire avec ce précurseur dans le THF et en réalisant l'oxydation par l'air à température ambiante après 17h de repos préalable, on a obtenu un échantillon homogène de nanoparticules allongées dispersées d'oxyde de zinc cristallin (phase zincite) de 5 nm de largeur, 15 nm de longueur et ayant une distribution de taille étroite. Ces particules de semi-conducteur sont en outre photoluminescentes. De telles nanoparticules solubles en milieu organique présentent un intérêt industriel pratique considérable.

Avantageusement et selon l'invention, pour la préparation de nanoparticules d'oxyde d'étain cristallin, on choisit un précurseur parmi le bis bis diméthylamidure d'étain  $[\text{Sn}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2]_2$  et le dicyclopentadiényl d'étain  $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ .

Avantageusement et selon l'invention, pour la préparation d'oxyde d'indium, on choisit le cyclopentadiényl d'indium  $\text{In}(\text{C}_5\text{H}_5)$ .

Avantageusement et selon l'invention, pour la préparation d'un oxyde métallique mixte on choisit au moins deux précurseurs distincts dans le groupe formé parmi le dicyclohexyl de zinc  $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ , le bis bis diméthylamidure d'étain  $[\text{Sn}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2]_2$ , le dicyclopentadiényl d'étain  $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , le cyclopentadiényl d'indium  $\text{In}(\text{C}_5\text{H}_5)$ .

L'invention permet d'obtenir une composition de nanoparticules d'au moins un oxyde métallique cristallin se présentant sous forme d'une solution liquide colloïdale, et ayant des formes et des dimensions correspondant à une distribution unimodale. Aucun procédé connu antérieurement à la présente invention ne permet d'obtenir une telle composition. En particulier dans l'art antérieur, il n'est pas possible en pratique d'obtenir une telle composition

d'oxyde(s) cristallin(s) à partir d'une composition de nanoparticules dispersées métalliques pures ou mixtes.

Avantageusement et selon l'invention, les nanoparticules présentent une anisotropie de forme (elles ne sont pas sphériques).

- 5 Avantageusement et selon l'invention, les nanoparticules ont une forme allongée avec une largeur moyenne inférieure à 50 nm et une longueur moyenne supérieure à deux fois la largeur moyenne. Avantageusement et selon l'invention, les nanoparticules présentent une largeur moyenne comprise entre 2 nm et 7 nm et une longueur moyenne comprise entre 10 nm et 20 nm. Avantageusement et selon
- 10 l'invention, la composition est constituée de nanoparticules d'oxyde de zinc cristallin à structure hexagonale exempte d'hydroxyde cristallin.

L'invention concerne en outre un procédé et une composition caractérisés en combinaison par tout ou partie des caractéristiques mentionnées ci-dessus ou apparaissant ci-après.

- 15 D'autres buts, caractéristiques et avantages de l'invention apparaissent à la lecture des exemples suivants et des figures 1 à 18 annexées qui représentent des vues microscopiques de compositions selon l'invention obtenues dans les exemples.

#### Protocole général :

- 20 Une solution liquide équimolaire du(des) précurseur(s) et du(des) ligand(s) est préparée sous atmosphère d'argon. La concentration de chaque composé de départ dans cette solution est en général de  $0,042 \text{ mol.l}^{-1}$ , mais elle peut être modulée en fonction de la taille des nanoparticules souhaitées. La solution est laissée à l'abri de la lumière pendant une durée d1 (par exemple 17h) sans agitation
- 25 toujours sous argon (sans contact avec un oxydant). Ce temps d'attente d1 peut être ajusté en fonction de la taille des nanoparticules désirées. Au bout de ce temps d'attente d1 au repos, la solution est placée au contact de l'air ambiant et de l'humidité ambiante. Elle reste en contact avec l'air et l'humidité ambiante pendant une durée d2 qui correspond généralement au temps nécessaire pour l'évaporation
- 30 totale du solvant, lorsque celui-ci est suffisamment volatil à température ambiante. Dans le cas où le solvant n'est pas complètement évaporé au bout de quelques jours, on constate que des nanoparticules d'oxyde métallique cristallin sont formées.



Lorsque le solvant est suffisamment volatil, et est totalement évaporé, un produit solide correspondant à un échantillon d'oxyde métallique cristallin est obtenu. Dans le cas particulier de ZnO, lorsque le solvant n'est pas assez volatil pour être complètement évaporé, la formation des nanoparticules peut être vérifiée en irradiant sous UV ( $\lambda = 312 \text{ nm}$ ) la solution qui devient luminescente. D'une façon générale, toutes les solutions liquides colloïdales obtenues de ZnO présentent des propriétés de luminescence. Lorsqu'un échantillon solide est obtenu, la diffraction sur poudre de cet échantillon permet de vérifier la phase cristalline obtenue. Dans le cas de ZnO, le diffractogramme obtenu correspond à du ZnO en phase zincite hexagonale ayant le groupe d'espace  $P6_3 \text{ mc}$ . Des pics de diffraction additionnels correspondent à des espèces organiques. Ces espèces ont été caractérisées par RMN en solution et correspondent au(x) ligand(s) présent(s) à la surface des particules. Dans le cas des solutions liquides colloïdales, la diffraction électronique des échantillons déposés sur grille de microscopie, permet de vérifier la cristallinité des nanoparticules. Dans tous les exemples, des nanoparticules cristallines ont été obtenues. Ces grilles de microscopie sont préparées en déposant une goutte de la solution liquide colloïdale sur la grille. L'utilisation de la microscopie électronique à transmission, TEM, permet également d'observer la taille, la forme et l'homogénéité des nanoparticules formées. Dans tous les exemples, des solutions liquides colloïdales ont pu être obtenues. L'état de surface de ces nanoparticules a été étudié par RMN en solution et la présence du(des) ligand(s) introduit(s) dans le milieu réactionnel a été constatée. Dans le cas des amines, une coordination via la fonction  $\text{NH}_2$ - a pu être mise en évidence. Les nanoparticules synthétisées par cette méthode forment des entités se comportant comme tout produit chimique classique et possèdent par exemple une concentration à saturation pour laquelle l'on passe d'une solution colloïdale à une suspension turbide. Cette concentration est intrinsèque à chaque système. A partir de ces solutions colloïdales, il est possible de former des monocouches de nanoparticules qui ont tendance à s'auto-organiser.

## EXEMPLE 1 :

Dans cet exemple, on évalue l'effet de la concentration initiale sur les nanoparticules obtenues.

Une solution dans le THF équimolaire ( $0,042 \text{ mol.l}^{-1}$ ) du  
5 précurseur de zinc,  $\text{ZnCy}_2$ , en présence du ligand hexadécylamine, HDA, est  
préparée dans un réacteur de type Shlenck sous atmosphère contrôlée d'argon. Elle  
est ensuite laissée à l'abri de la lumière pendant 17h sans agitation, puis le réacteur  
est ouvert et placé au contact de l'air et de l'humidité ambiants. Lorsque le THF est  
complètement évaporé, un solide blanc est obtenu. Ce solide peut être à nouveau  
10 dissous dans quelques millilitres de THF et une solution liquide colloïdale est  
obtenue. Dans ces conditions des nanobâtonnets de  $10 \text{ nm} \times 5 \text{ nm}$  de taille moyenne  
sont obtenus (figure 1). Lorsque cette expérience est effectuée dans les mêmes  
conditions mais avec une solution initiale ayant une concentration de précurseur  
égale à  $0,125 \text{ mol.l}^{-1}$ , des nanobâtonnet(s) plus longs ( $15 \text{ nm} \times 5 \text{ nm}$ ) sont obtenus  
15 (figure 2).

## EXEMPLE 2 :

Dans cet exemple, on évalue l'effet du solvant choisi sur les nanoparticules obtenues.

L'expérience de l'exemple 1 (figure 1) est effectuée dans les  
20 mêmes conditions mais en utilisant respectivement le toluène, l'heptane ou l'anisole  
à la place du THF pour former la solution initiale. Des nanosphère(s)  
respectivement de  $13 \text{ nm}$  (figure 3),  $7 \text{ nm}$  (figure 4) et  $14 \text{ nm}$  (figure 5) sont  
obtenues.

Il est à noter qu'il est aussi possible d'appliquer un procédé  
25 selon l'invention en l'absence de solvant soit si le(s) ligand(s) utilisés est(sont)  
liquide(s), soit si la mise en contact du précurseur avec le(s) ligand(s) entraîne la  
formation d'une solution liquide d'un complexe intermédiaire ainsi qu'il a pu être  
mis en évidence dans le cas de  $\text{ZnCy}_2$  en présence de ligand possédant une fonction  
amine pour lesquels un complexe de type  $\text{ZnCy}_2(\text{RNH}_2)$  a pu être identifié par  
30 RMN. En effet, cet intermédiaire peut avoir un point de fusion tel qu'il est liquide à  
température ambiante. Dans les conditions de concentration standard

(0,042 mol. $\ell^{-1}$ ), avec  $\text{ZnCy}_2$  comme précurseur, et avec différentes amines des nanobâtonnet(s) ont pu être synthétisés. La longueur de ces nanobâtonnet(s) dépend de la longueur de la chaîne de l'amine utilisée à titre de ligand. Par exemple, dans le cas de la HDA des nanobâtonnet(s) de 15 nm x 2 nm ont été obtenus (figure 6) alors  
5 que dans le cas de l'octylamine, OA des nanobâtonnet(s) de 10 nm x 3 nm ont été synthétisés (figure 7).

#### EXEMPLE 3 :

Dans cet exemple, on évalue l'effet de la longueur de la chaîne aliphatique du ligand sur les nanoparticules obtenues. Dans le cas de la  
10 HDA, des nanobâtonnet(s) ont été obtenus alors que pour de plus courtes longueurs de chaîne des nanosphère(s) ont été obtenues. Le ligand influe donc sur la forme des nanoparticules. Mais la longueur de la chaîne influe également sur la taille de nanoparticules. Ainsi, lorsque la longueur de la chaîne aliphatique du ligand diminue, la taille des nanosphère(s) obtenues augmente.

15 Une solution dans le THF équimolaire (0,042 mol. $\ell^{-1}$ ) du précurseur de zinc,  $\text{ZnCy}_2$ , en présence du ligand dodécylamine, DDA, est préparée dans un réacteur de type Shlenck sous atmosphère contrôlée d'argon. Elle est ensuite laissée à l'abri de la lumière pendant 17h sans agitation, puis le réacteur est ouvert et placé au contact de l'air et de l'humidité ambiants. Lorsque le THF est  
20 complètement évaporé, un solide blanc est obtenu. Ce solide peut être à nouveau dissous dans quelques millilitres de THF et une solution liquide colloïdale est obtenue. Dans ces conditions des nanosphère(s) de 9 nm de taille moyenne sont obtenues (figure 8). Cette expérience est renouvelée dans les mêmes conditions mais avec l'octylamine OA à titre de ligand. Des nanosphère(s) de 12 nm sont alors  
25 observées (figure 9).

#### EXEMPLE 4 :

Dans cet exemple, on évalue l'effet du temps de repos d1 de la solution initiale sous atmosphère inerte d'argon (avant oxydation) sur les nanoparticules obtenues. Ce paramètre intervient sur la taille des nanoparticules.  
30 Dans l'exemple 1 avec la solution à 0,042 mol. $\ell^{-1}$  et avec d1 = 17h, des nanobâtonnet(s) de 10 nm x 5 nm de taille moyenne sont obtenus (figure 1). Cette

expérience est renouvelée dans les mêmes conditions mais avec un temps de repos d1 nul. Des nanobâtonnet(s) de 16 nm x 7 nm de taille moyenne sont alors obtenus (figure 10).

#### EXEMPLE 5 :

5 Dans cet exemple, on évalue l'effet du temps d'exposition à l'air et l'humidité ambiants sur les nanoparticules obtenues. Ce paramètre intervient dans l'homogénéité des nanoparticules synthétisées. Par exemple, une solution dans le THF équimolaire ( $0,042 \text{ mol.l}^{-1}$ ) du précurseur de zinc,  $\text{ZnCy}_2$ , en présence du ligand hexadécylamine, HDA, est préparée dans un réacteur de type Shlenck sous  
10 atmosphère contrôlée d'argon. Elle est ensuite laissée à l'abri de la lumière pendant 17h sans agitation, puis le réacteur est ouvert et placé au contact de l'air et de l'humidité ambiants. Au bout de 24h, l'évaporation n'est pas encore totale, l'échantillon est constitué à la fois de nanosphère(s) de 3nm et de nanobâtonnet(s) de 5 nm x 2 nm. Après 72h, l'échantillon est uniquement constitué de  
15 nanobâtonnet(s) de 15 nm x 5 nm de taille moyenne (figure 11).

#### EXEMPLE 6 :

Dans cet exemple, on évalue l'effet de la température de réaction sur les nanoparticules obtenues. Les exemples 1 à 5 donnent de bons résultats à température ambiante. En présence d'un solvant (THF), les  
20 nanoparticules synthétisées sont moins homogènes et de taille moyenne sensiblement plus petite. Dans les conditions de l'exemple 2 (figure 6) à température ambiante, des nanobâtonnet(s) de 15 nm x 2 nm de taille moyenne sont obtenus. Lorsque cette expérience est renouvelée dans les mêmes conditions mais à une température de  $46^\circ\text{C}$ , l'échantillon est constitué à la fois de nanosphère(s) de 5  
25 nm et de nanobâtonnet(s) de 10 nm x 5 nm (figure 12).

#### EXEMPLE 7 :

Dans cet exemple, on évalue l'effet de la cinétique d'oxydation/évaporation du solvant sur les nanoparticules obtenues. Ce paramètre influe à la fois sur la forme et sur la taille des nanoparticules synthétisées. Dans les  
30 conditions de l'exemple 1 (figure 1) des nanobâtonnet(s) de 10 nm x 5 nm de taille moyenne sont obtenus. Lorsque cette expérience est renouvelée dans les mêmes conditions mais en équipant le réacteur d'un septum percé d'une canule de 1mm de

diamètre et de 3cm de longueur, la cinétique d'oxydation en même temps que l'évaporation du solvant sont beaucoup plus lentes. Au bout de deux semaines en solution, des nanosphère(s) de 7 nm sont obtenues (figure 13).

#### EXEMPLE 8 : Oxyde d'étain

5 Une solution dans le THF équimolaire (0,042 mol. $\ell^{-1}$ ) du précurseur d'étain  $[\text{Sn}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2]_2$  en présence du ligand hexadécylamine, HDA, est préparée dans un réacteur de type Shlenck sous atmosphère contrôlée d'argon. Elle est ensuite laissée à l'abri de la lumière pendant 17h sans agitation, puis le réacteur est ouvert et placé au contact de l'air et de l'humidité ambiants. Lorsque le  
10 THF est complètement évaporé, un solide blanc est obtenu. Ce solide peut être à nouveau dissous dans quelques millilitres de THF et une solution liquide colloïdale est obtenue. Dans ces conditions, des nanoparticules cristallines de taille environ 50 nm présentant des facettes sont obtenues (figure 14).

#### EXEMPLE 9 : oxydes mixtes

15 On prépare des oxydes mixtes en suivant la même procédure que dans l'exemple 8 avec une solution dans le THF équimolaire contenant le précurseur de zinc,  $\text{ZnCy}_2$  (0,021 mol. $\ell^{-1}$ ) ainsi que le précurseur d'étain,  $[\text{Sn}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2]_2$  (0,021 mol. $\ell^{-1}$  en équivalent d'atomes d'étain) en présence du ligand hexadécylamine, HDA (0,042 mol. $\ell^{-1}$ ). Dans ces conditions, des  
20 nanoparticules cristallines de taille inférieure à 10 nm présentant des facettes sont obtenues (figure 15).

#### EXEMPLE 10 : Mélange acide/amine comme ligands

Une solution dans le THF contenant du précurseur de zinc,  $\text{ZnCy}_2$ , en présence de ligands comprenant une amine (hexadécylamine HDA, ou  
25 octylamine OA) et un acide carboxylique, est préparée dans un réacteur de type Shlenck sous atmosphère contrôlée d'argon dans les proportions molaires précurseur/amine/acide 1/1/0,5 et avec une concentration en précurseur de 0,042 mol. $\ell^{-1}$ . Elle est ensuite laissée à l'abri de la lumière pendant 17h sans agitation, puis le réacteur est ouvert et placé au contact de l'air et de l'humidité ambiants. Lorsque  
30 le THF est complètement évaporé, un solide blanc est obtenu. Ce solide peut être à nouveau dissous dans une quantité suffisante de THF et une solution liquide

colloïdale est obtenue. Dans ces conditions, des nanoparticules cristallines sont obtenues. La figure 16 représente les résultats obtenus avec HDA.

Le tableau ci-dessous regroupe les tailles de nanoparticules obtenues pour différents couples acide/amine dans le THF(en nm) :

5

	acide octanoïque	acide oléique	acide laurique
HDA	3,5	3,1	2,8
OA	3,2	3,7	3,2

Les mêmes couples acide/OA ont été utilisés en absence de THF et des nanoparticules de ZnO ont également été obtenues. Par ailleurs, des proportions différentes en acide et amine ont également été testées et des nanoparticules de ZnO ont également été obtenues. Le tableau ci-dessous regroupe les différentes proportions testées.

10

ZnCy <sub>2</sub>	octylamine	acide oléique
1	2	1
1	2	0,5
1	5	2,5
1	5	0,5

15

EXEMPLE 11 : Mélange acide/amine comme ligands, obtention de supercristaux de particules.

20

Une solution dans le THF contenant du précurseur de zinc, ZnCy<sub>2</sub>, en présence des ligands hexadécylamine, HDA, et acide laurique, AL, est préparée dans un réacteur de type Shlenck sous atmosphère contrôlée d'argon dans les proportions Précurseur/Amine/Acide 1/1/0,5 et une concentration en précurseur de 0,042 mol.ℓ<sup>-1</sup>. Elle est ensuite laissée à l'abri de la lumière pendant 17h sans agitation, puis le réacteur est ouvert et placé au contact de l'air et de l'humidité ambiants. Lorsque le THF est complètement évaporé, un solide blanc est obtenu. Ce solide peut être repris dans une quantité suffisante de THF pour préparer l'échantillon de microscopie électronique de façon à ne pas redissoudre les

25

supercristaux. Dans ces conditions, des supercristaux constitués de nanoparticules cristallines de 2,8 nm sont obtenues (figures 17a et 17b).

Il est à noter que lorsque les ligands acide/amine sont utilisés, les supercristaux sont obtenus dans tous les cas et que c'est la quantité de solvant  
5 utilisée pour la préparation de la grille de microscopie qui permet de redissoudre les cristaux et d'obtenir les particules sous forme de pavage (figure 16) ou bien de conserver les supercristaux (figures 17a et 17b). Ces expériences ont été effectuées avec les amines et acides suivants : hexadécylamine HDA, dodécylamine DDA et octylamine OA couplées avec l'acide octanoïque AO, l'acide laurique AL, et l'acide  
10 oléique AO $\ell$ .

#### EXEMPLE 12 : Oxyde d'indium

Une solution dans le THF équimolaire (0,042 mol. $\ell^{-1}$ ) du précurseur d'indium  $\text{In}(\text{C}_5\text{H}_5)$  en présence du ligand hexadécylamine HDA, est  
15 préparée dans un réacteur de type Shlenck sous atmosphère contrôlée d'argon. Elle est ensuite laissée à l'abri de la lumière pendant 17h sans agitation, puis le réacteur est ouvert et placé au contact de l'air et de l'humidité ambiants. Lorsque le THF est complètement évaporé, un solide orange-marron est obtenu. Ce solide peut être à nouveau dissous dans quelques millilitres de THF et une solution colloïdale limpide  
20 est obtenue. Dans ces conditions, des nanoparticules d'oxyde d'indium  $\text{In}_2\text{O}_3$  de 4,8 nm sont obtenues (figure 18).

## REVENDICATIONS

1/ - Procédé de préparation d'une composition de nanoparticules d'au moins un oxyde métallique cristallin à partir d'au moins un précurseur organométallique, caractérisé en ce que :

5                   - on choisit un(des) précurseur(s) spontanément réactif(s) à l'oxydation,

                  - on réalise une solution liquide de ce(ces) précurseur(s) dans un milieu solvant non aqueux,

10                  - on met cette solution liquide en contact avec au moins un oxydant dans des conditions réactionnelles adaptées pour entraîner directement la production de nanoparticules d'oxyde(s) métallique(s) cristallin(s).

2/ - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le milieu solvant comprend au moins un composé, dit ligand, choisi parmi les bases et les acides.

15                  3/ - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on choisit au moins un ligand non volatil à la température réactionnelle, faisant office de dispersant de la composition produite dans le milieu solvant.

4/ - Procédé selon l'une des revendications 2 ou 3, caractérisé en ce qu'on utilise un composé organique aliphatique à titre de ligand.

20                  5/ - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'on utilise un composé organique comprenant une chaîne aliphatique non ramifiée comportant entre 6 et 20 atomes de carbone à titre de ligand.

25                  6/ - Procédé selon l'une des revendications 2 à 5, caractérisé en ce qu'on utilise au moins un ligand choisi dans le groupe des amines, des acides, des thiols, des dérivés du phosphore et des éthers.

7/ - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'on utilise au moins un ligand choisi dans le groupe comprenant l'hexadécylamine, la dodécylamine, l'octylamine, le dodécylthiol, l'acide octanoïque, l'acide oléique, l'acide laurique.

30                  8/ - Procédé selon l'une des revendications 2 à 7, caractérisé en ce qu'on choisit au moins une base et au moins un acide à titre de ligands.



9/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que ledit milieu solvant comprend au moins deux composés distincts.

5 10/ - Procédé selon les revendications 2 et 9, caractérisé en ce que ledit milieu solvant comprend au moins un ligand et au moins un composé volatil dans les conditions réactionnelles s'évaporant au fur et à mesure de l'oxydation.

11/ - Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que ledit milieu solvant est formé de THF et d'une amine primaire aliphatique.

10 12/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'on réalise l'oxydation à pression ambiante et à une température comprise entre 0°C et 200°C -notamment à température ambiante-.

13/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'on utilise au moins un oxydant choisi parmi le dioxygène, la  
15 vapeur d'eau, les oxydants organiques, les autres oxydants non organiques.

14/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'on réalise l'oxydation sans agitation de la solution liquide.

15/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que ledit milieu solvant est non alcoolique.

20 16/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que, pour la préparation de nanoparticules d'oxyde de zinc cristallin, on choisit le dicyclohexyl de zinc  $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$  à titre de précurseur.

25 17/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que pour la préparation de nanoparticules d'oxyde d'étain, on choisit un précurseur parmi le bis bis diméthylamidure d'étain  $[\text{Sn}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2]_2$  et le dicyclopentadiényl d'étain  $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ .

18/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que pour la préparation d'oxyde d'indium, on choisit le cyclopentadiényl d'indium  $\text{In}(\text{C}_5\text{H}_5)$  à titre de précurseur.

30 19/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que pour la préparation d'un oxyde métallique mixte on choisit au moins deux précurseurs distincts dans le groupe formé parmi le dicyclohexyl de

zinc  $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ , le bis diméthylamidure d'étain  $[\text{Sn}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2]_2$ , le dicyclopentadiényl d'étain  $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , le cyclopentadiényl d'indium  $\text{In}(\text{C}_5\text{H}_5)$ .

20/ - Composition de nanoparticules d'au moins un oxyde métallique cristallin se présentant sous forme d'une solution liquide colloïdale, et  
5 ayant des formes et des dimensions correspondant à une distribution unimodale.

21/ - Composition selon la revendication 20, caractérisée en ce que les nanoparticules présentent une anisotropie de forme.

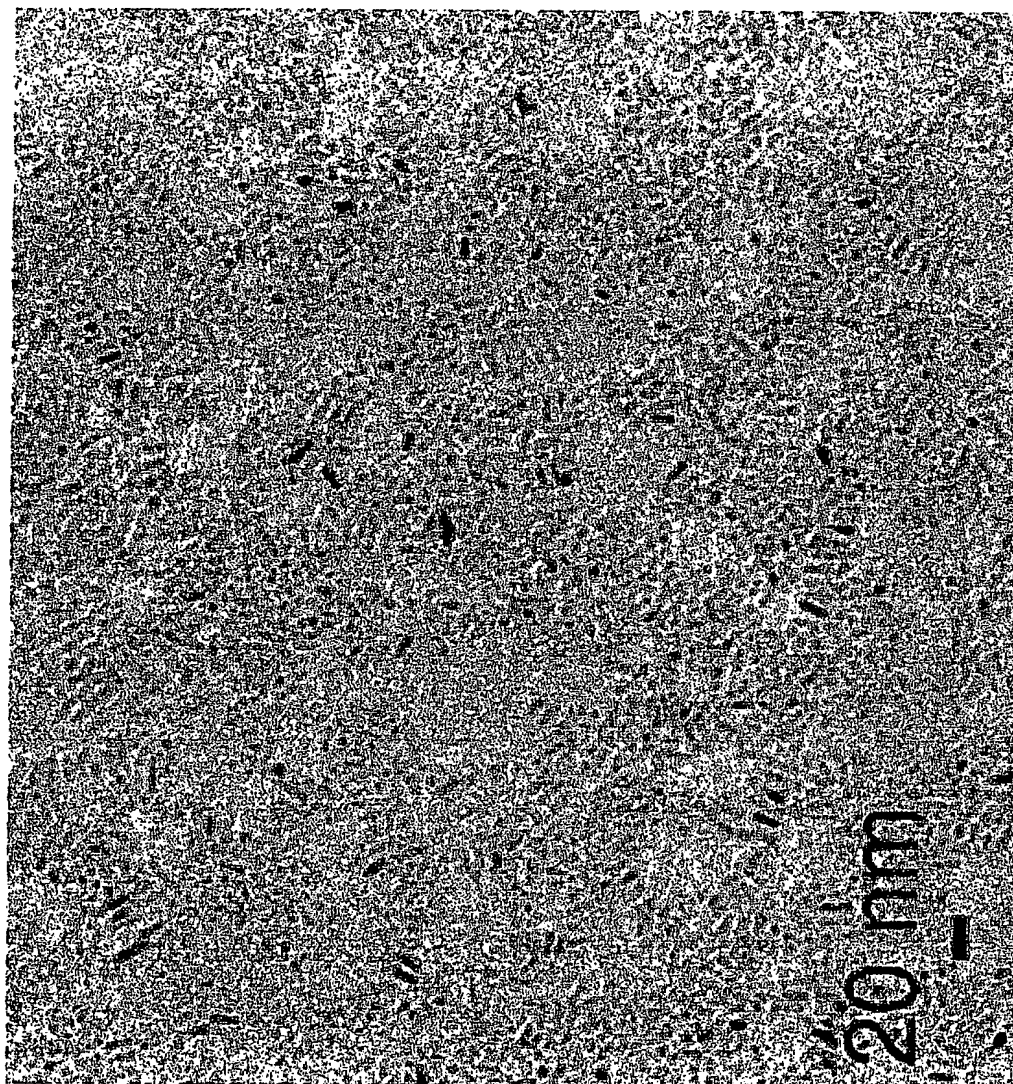
22/ - Composition selon l'une des revendications 20 ou 21, caractérisée en ce que les nanoparticules ont une forme allongée avec une largeur  
10 moyenne inférieure à 50 nm et une longueur moyenne supérieure à deux fois la largeur moyenne.

23/ - Composition selon la revendication 22, caractérisée en ce que les nanoparticules présentent une largeur moyenne comprise entre 2 nm et 7 nm et une longueur moyenne comprise entre 10 nm et 20 nm.

24/ - Composition selon l'une des revendications 20 à 23, caractérisée en ce qu'elle est constituée de nanoparticules d'oxyde de zinc cristallin  
15 à structure hexagonale exempte d'hydroxyde cristallin.

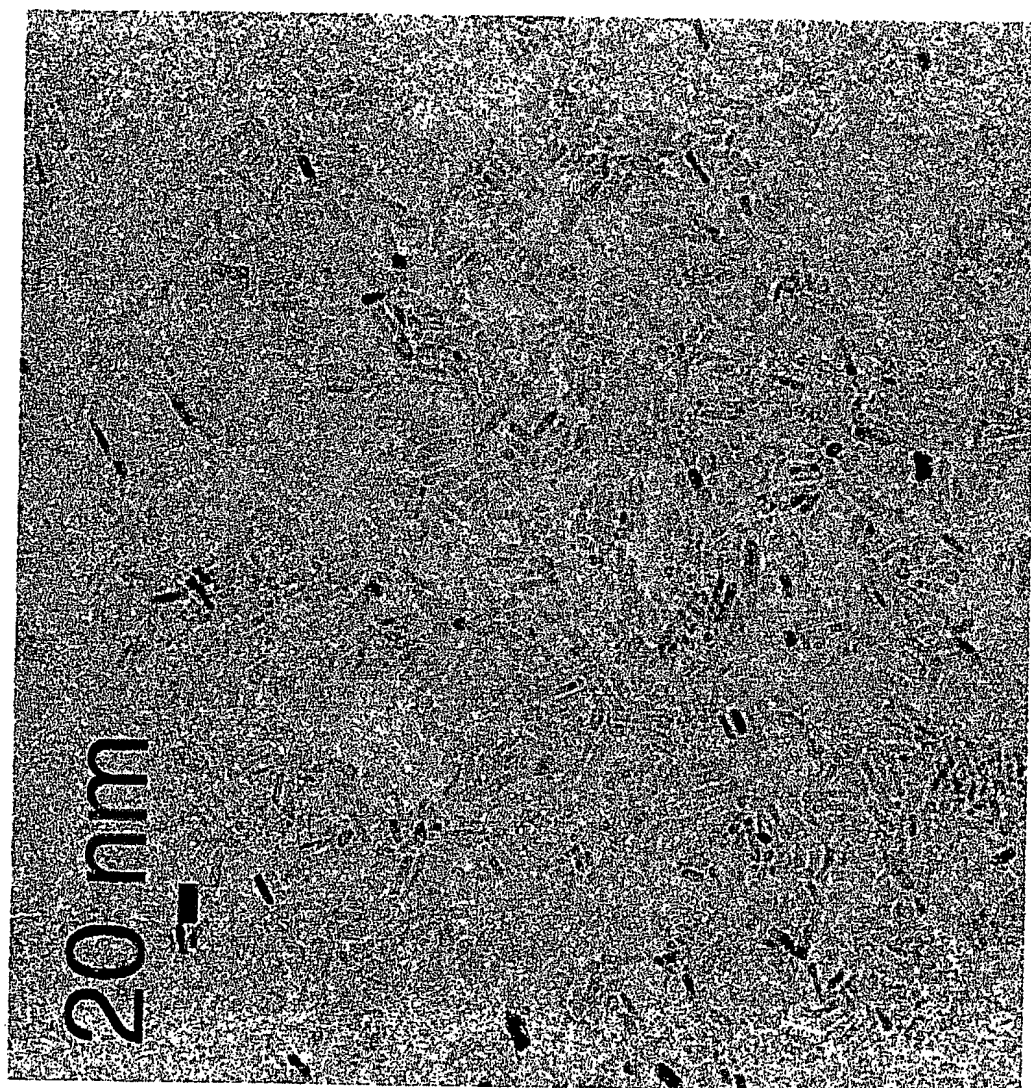
1/17

Fig 1



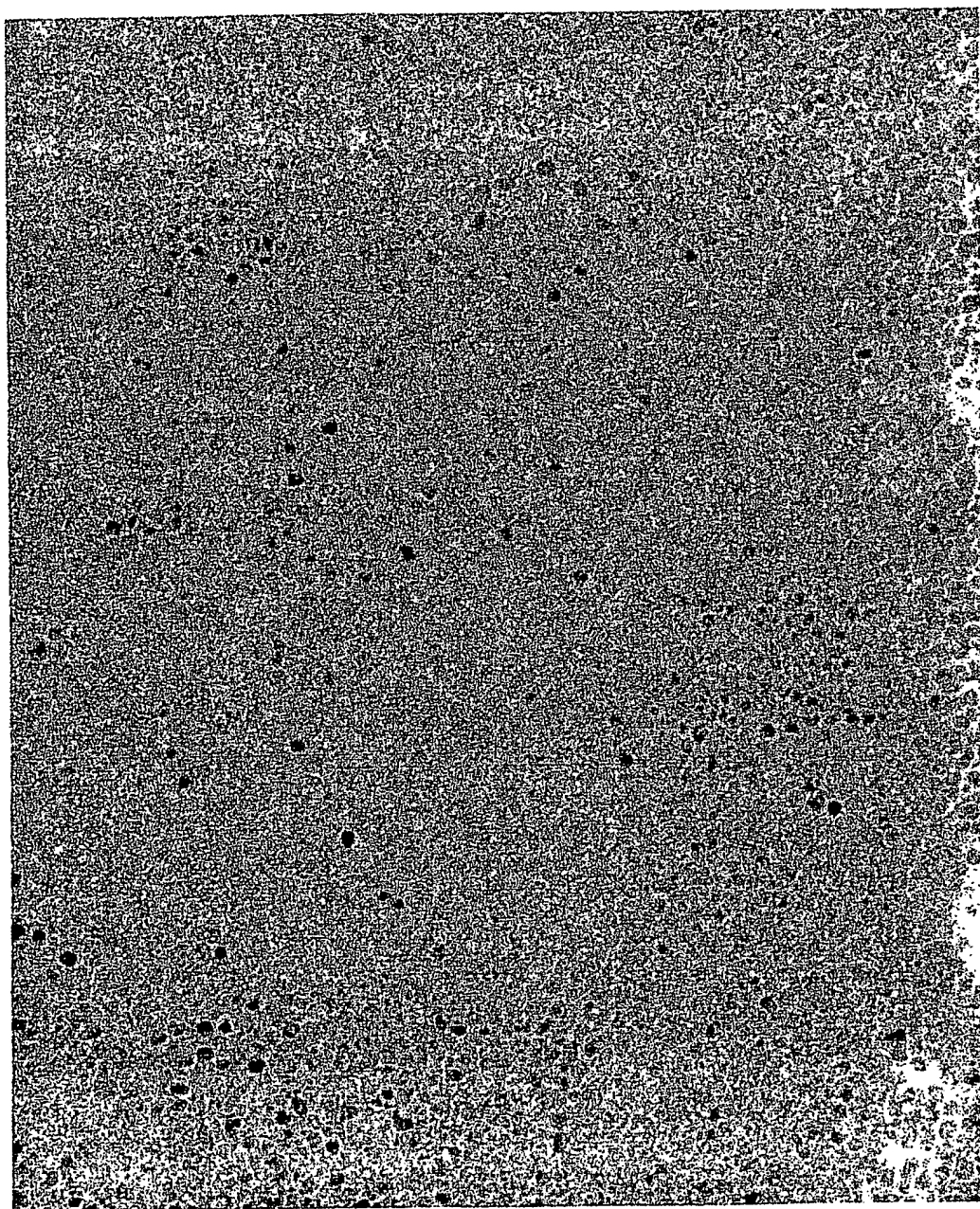
2/17

Fig 2



3/17

Fig 3

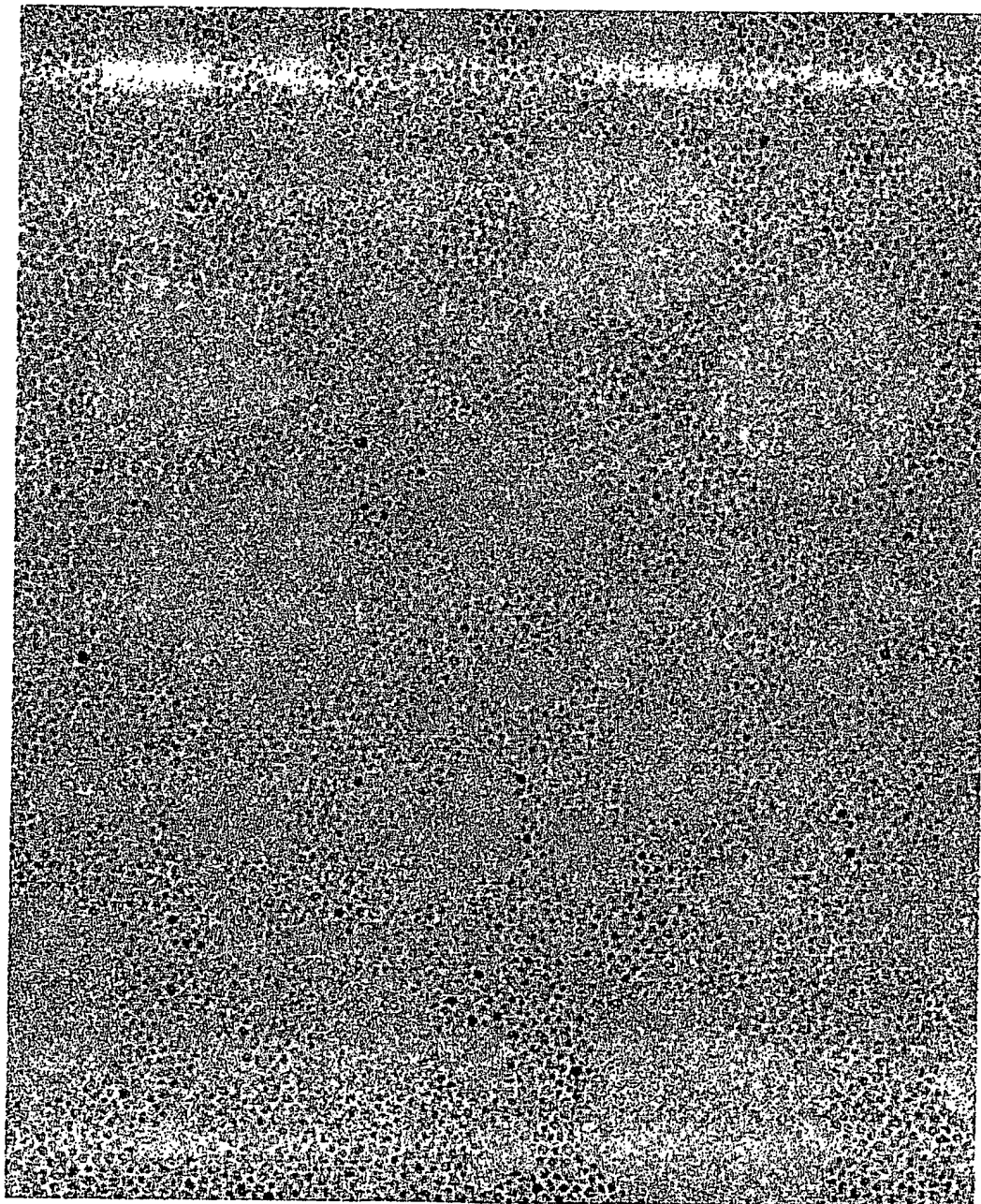


10 nm



4/17

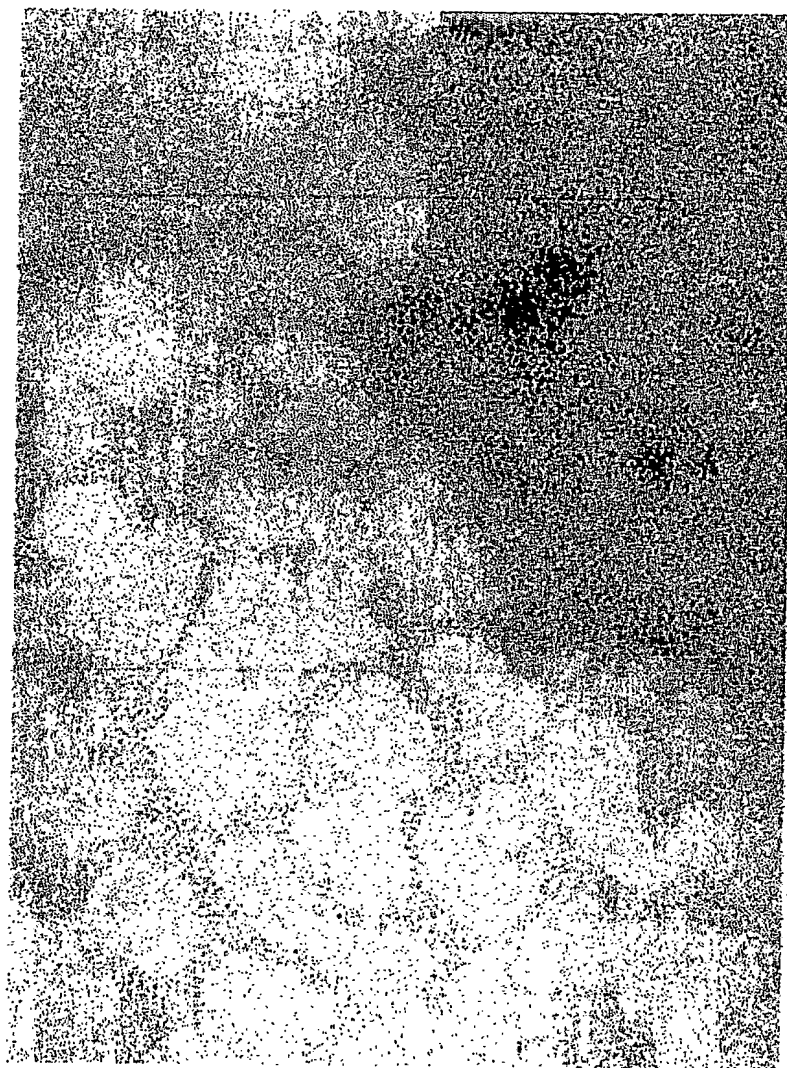
Fig 4



10 nm

5/17

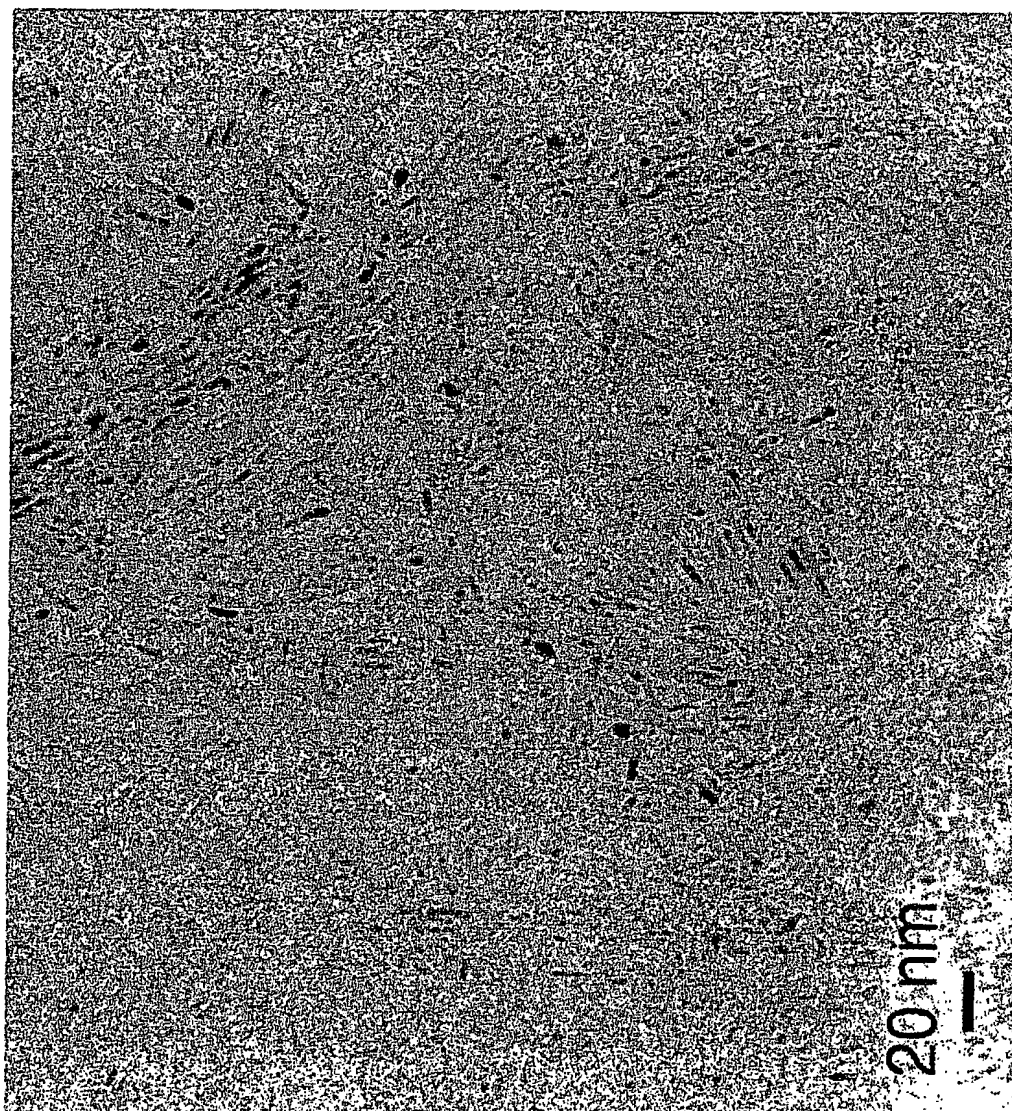
Fig 5



10 nm

6/17

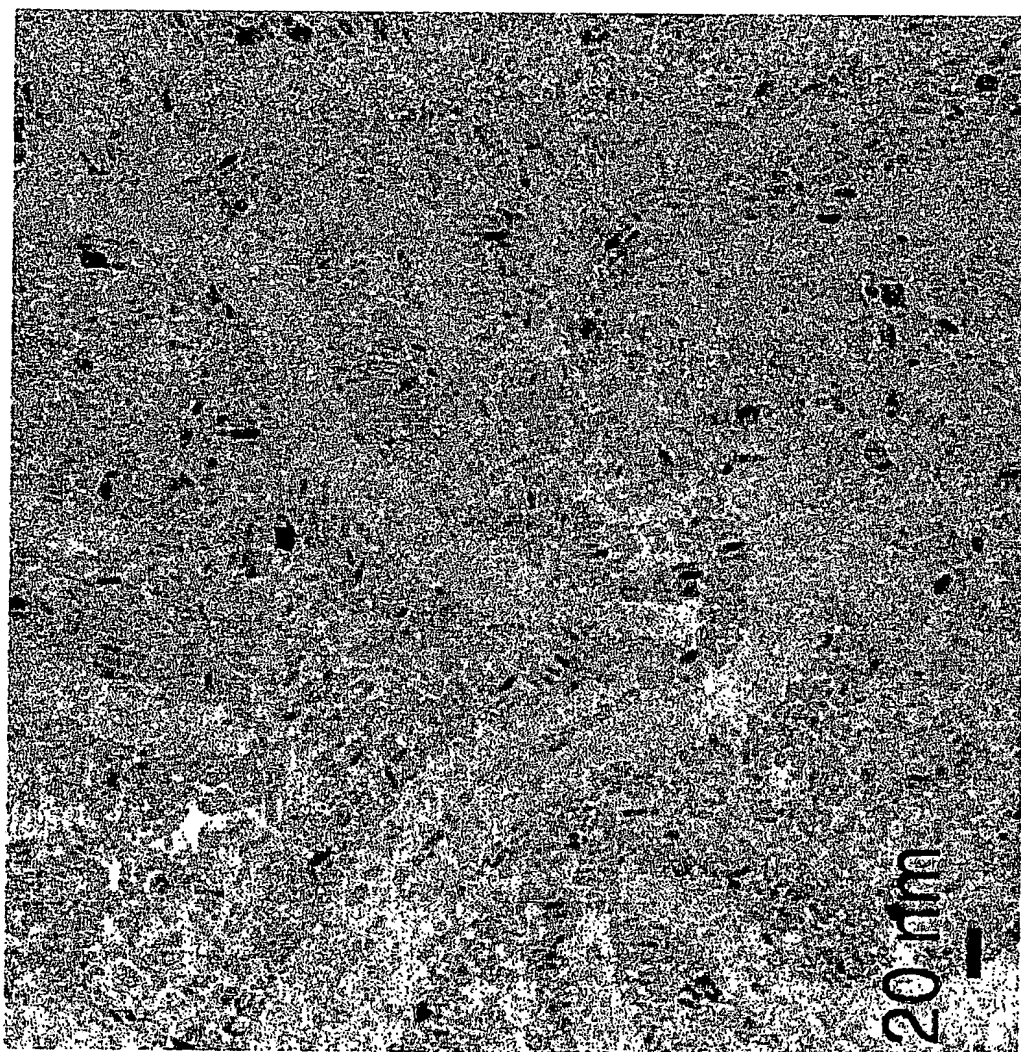
Fig 6





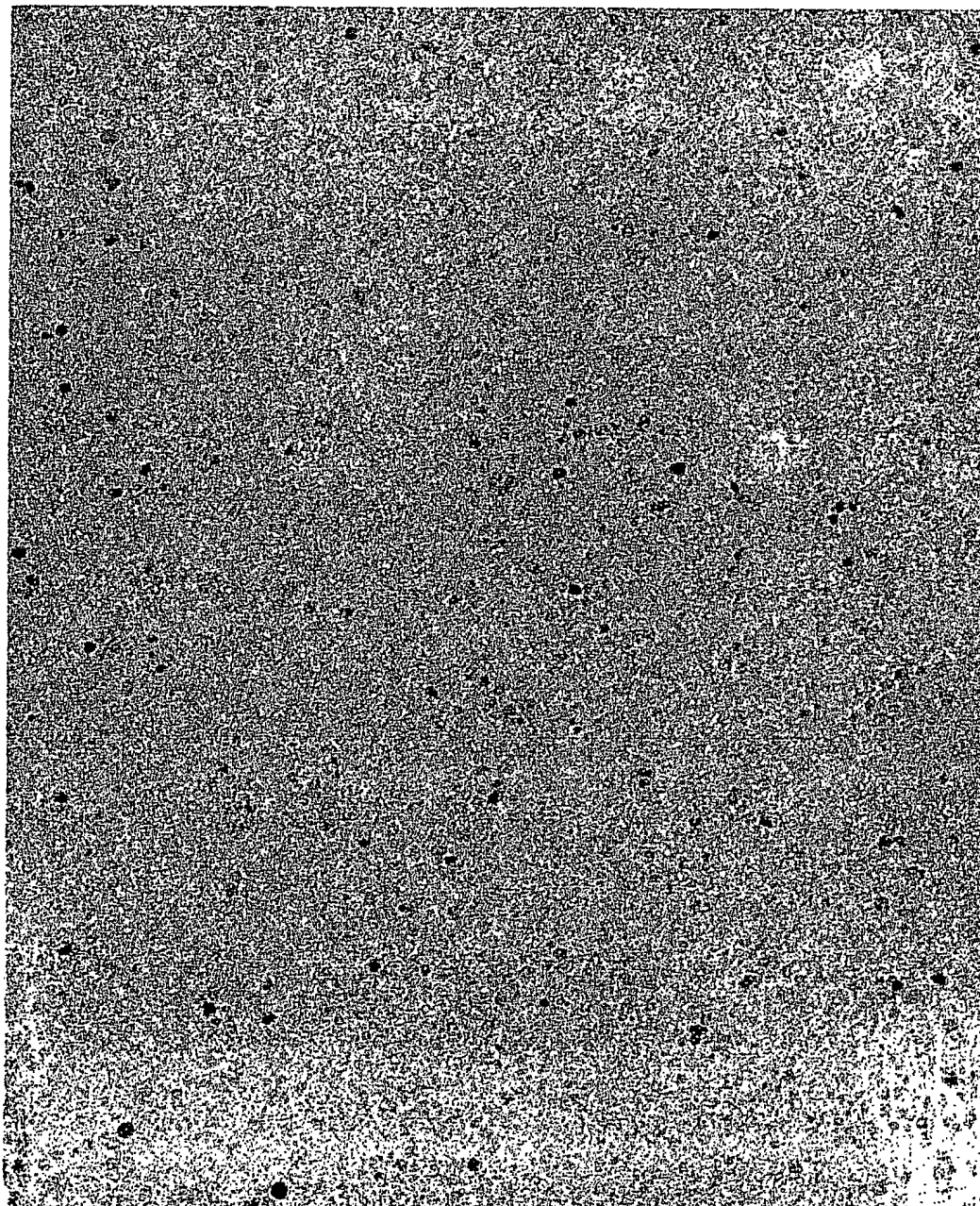
7/17

Fig 7



8/17

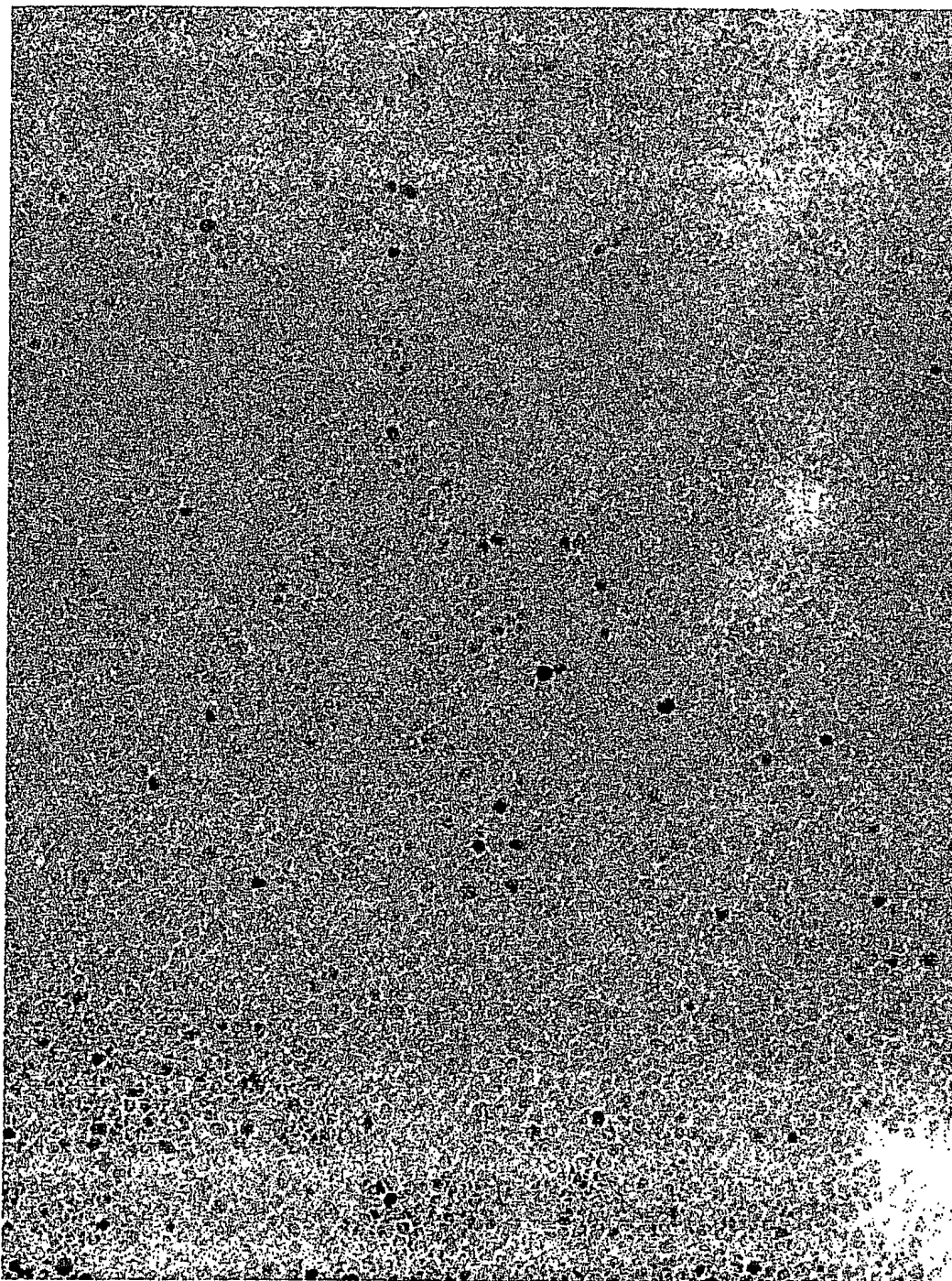
Fig 8



10 nm

9/17

Fig 9

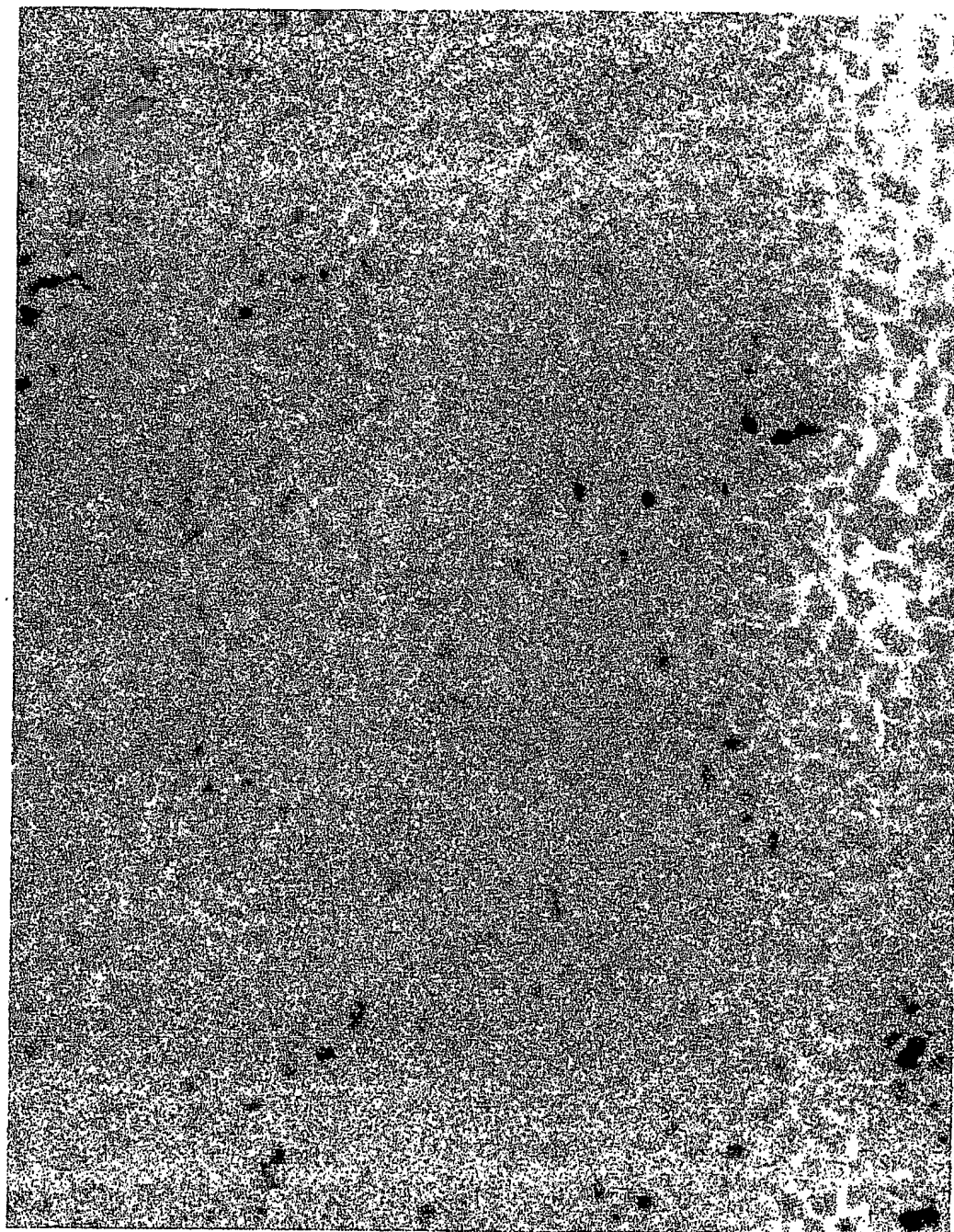


10 nm



10/17

Fig 10



10 nm

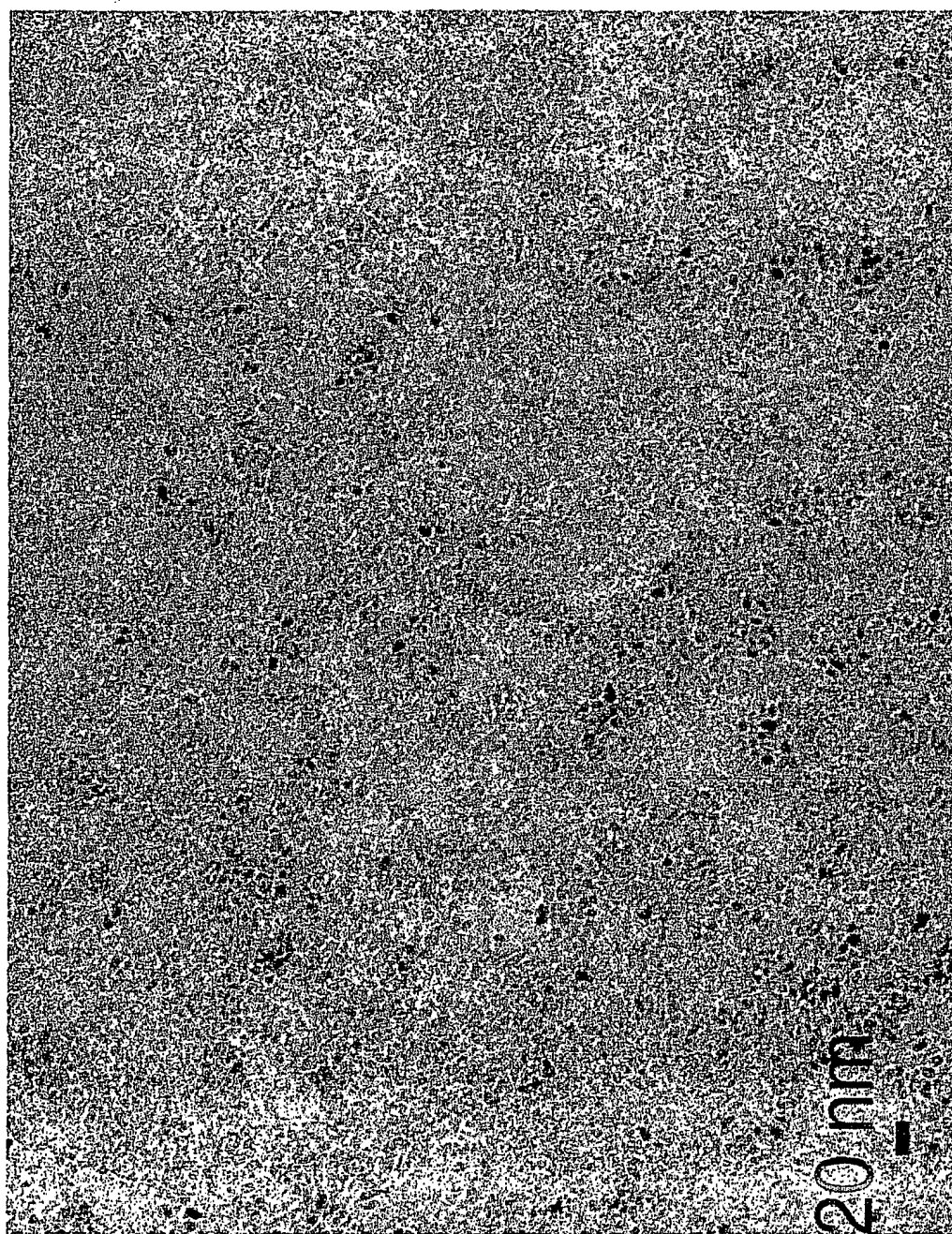
11/17

Fig 11



12/17

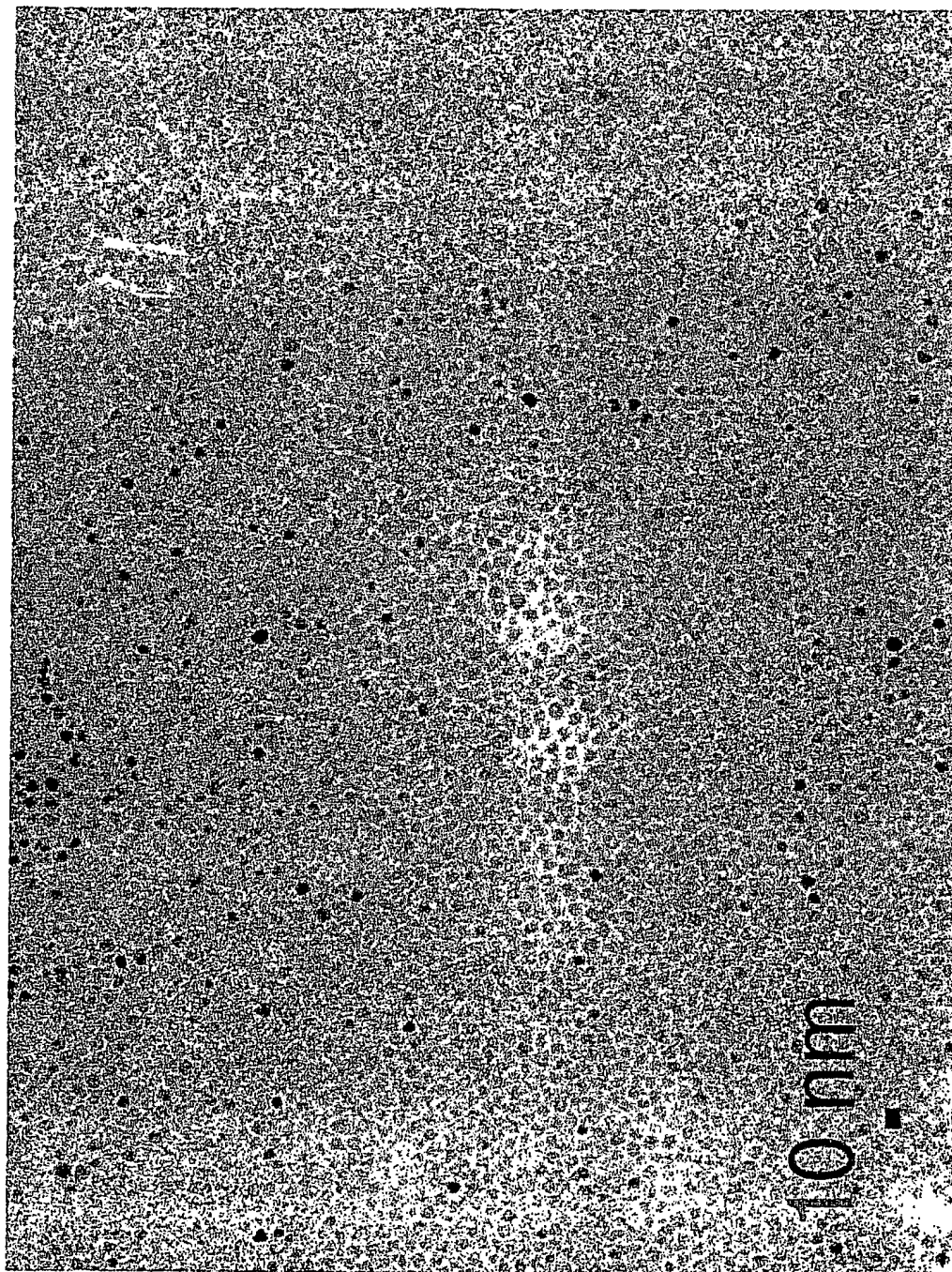
Fig 12





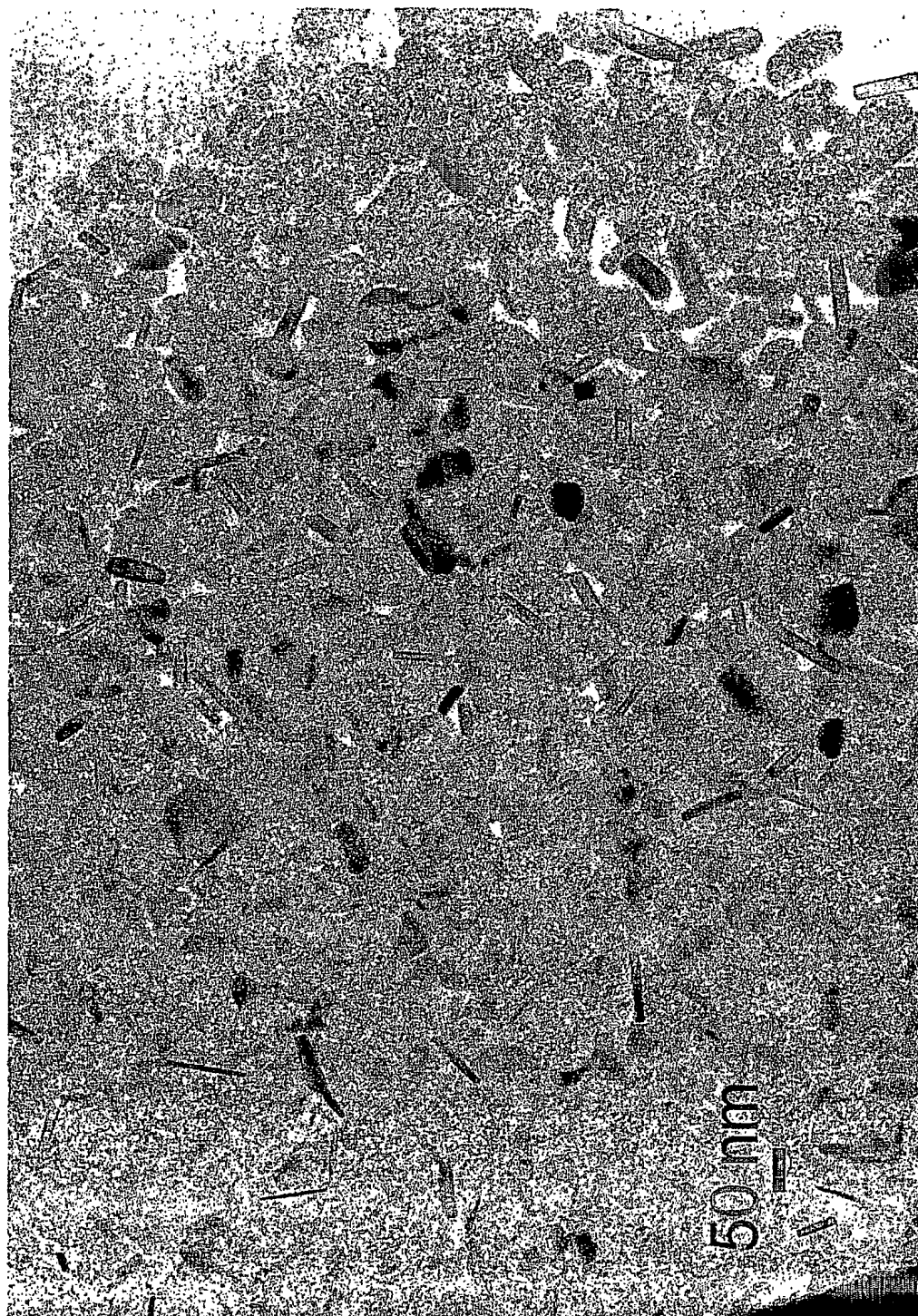
13/17

Fig 13



14/17

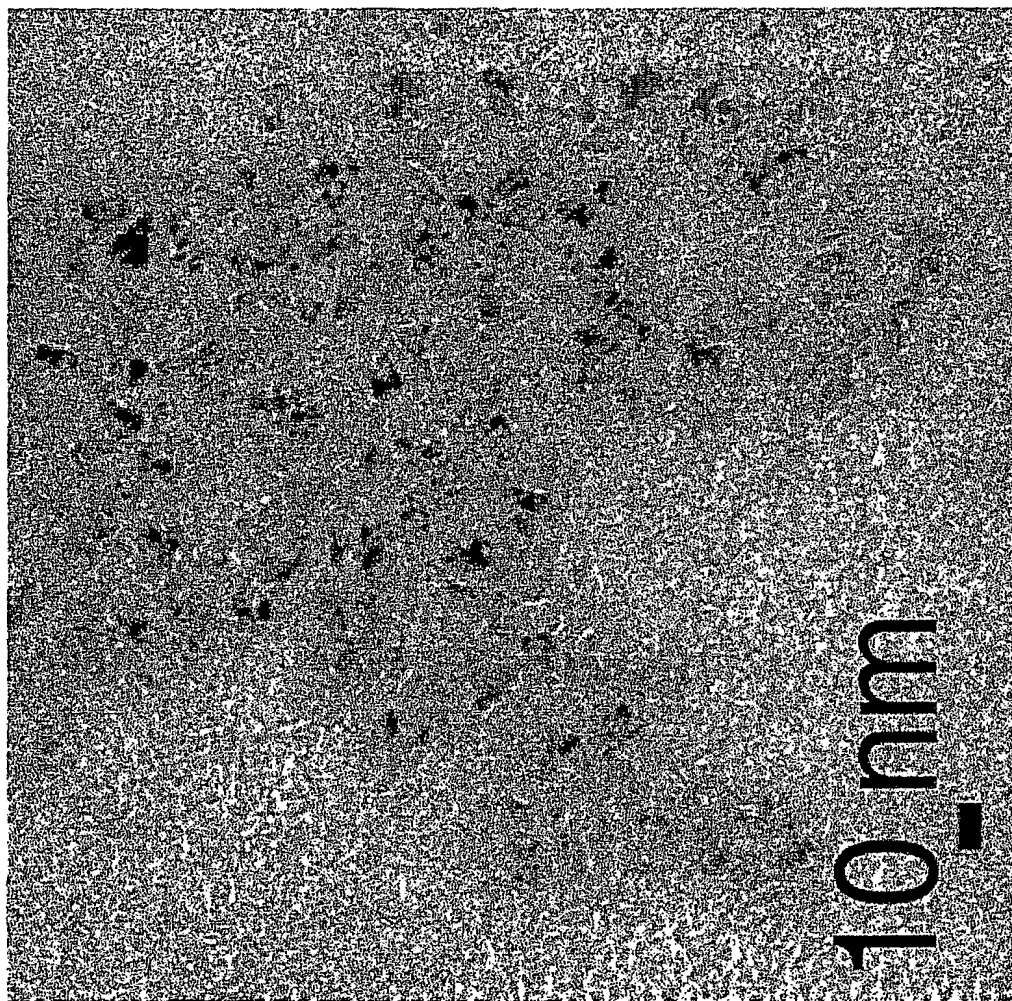
Fig 14





15/17

Fig 15



16/17

Fig 16

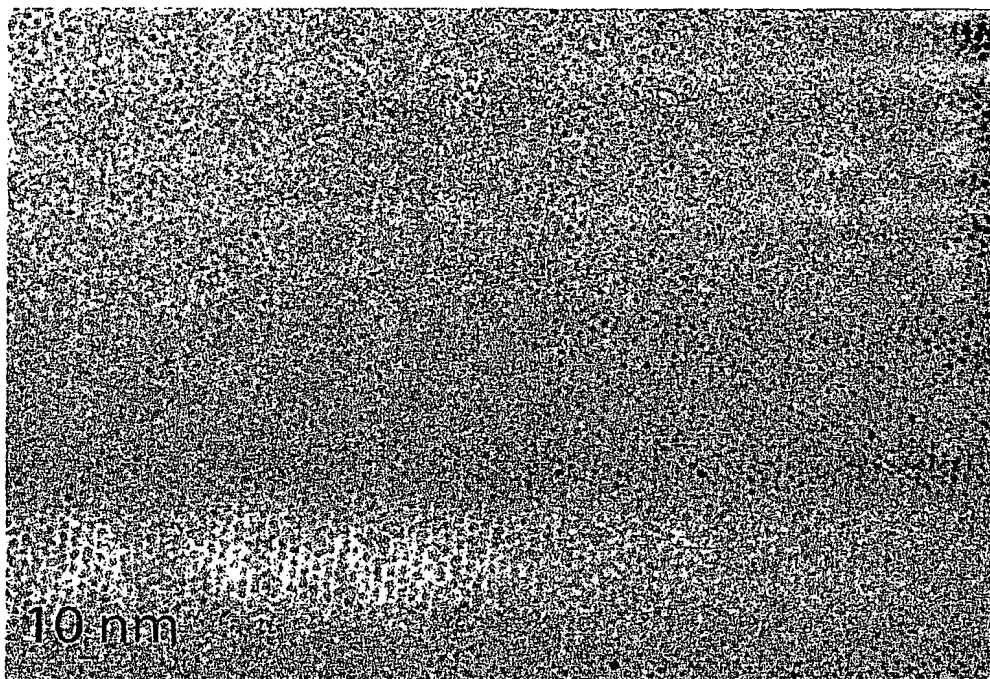
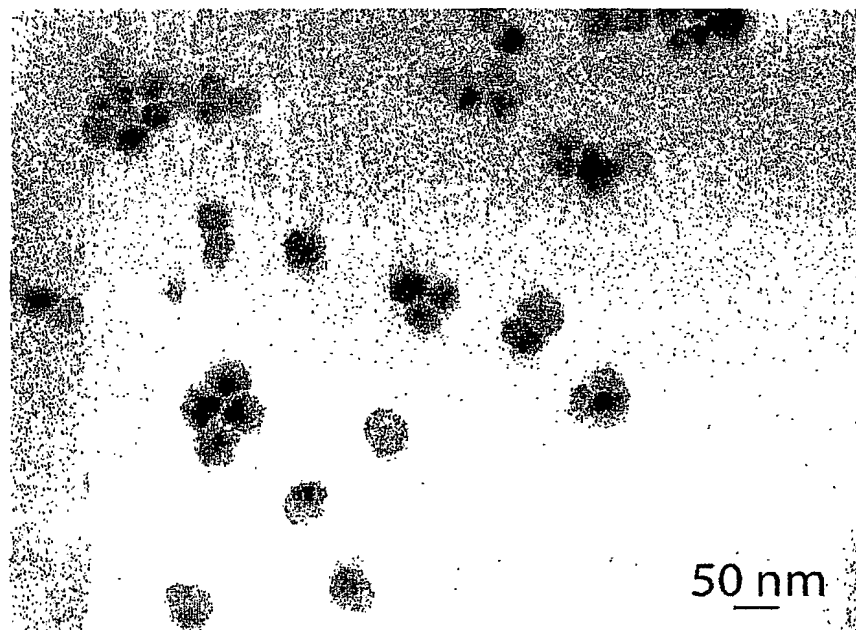
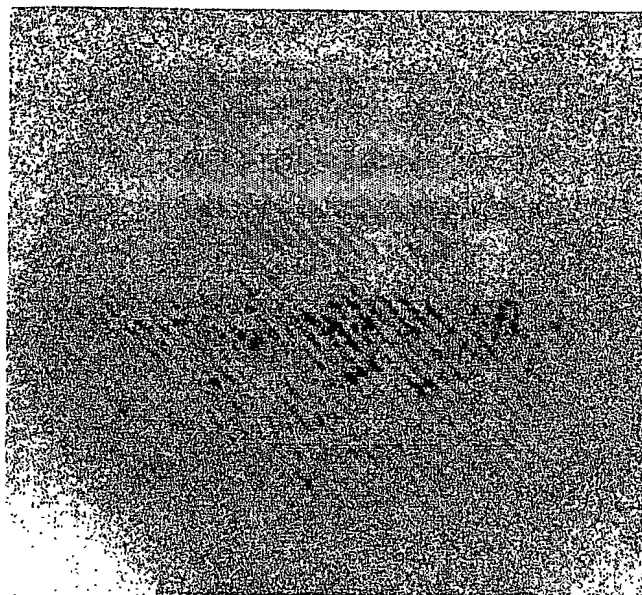


Fig 17a



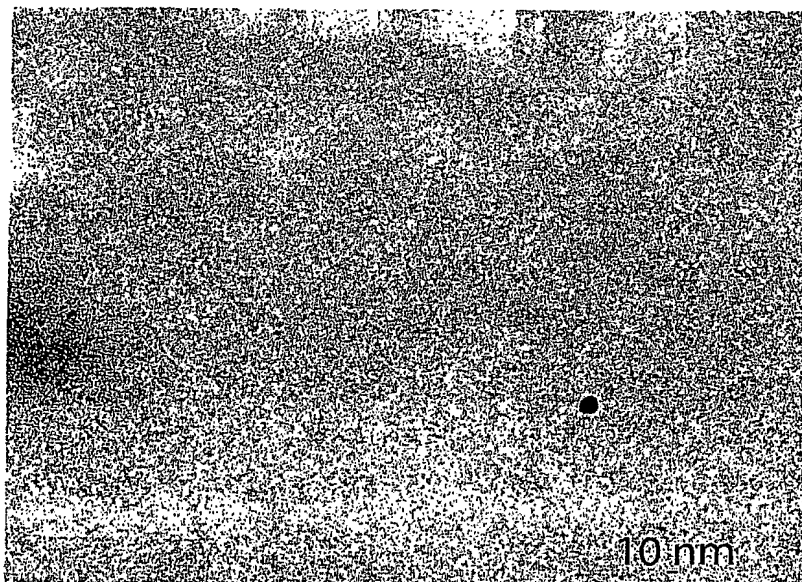
17/17

Fig 17b



5 nm

Fig 18



10 nm